

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/020375 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 25/22, 22/08, 25/24, 25/24, 43/225, C09K 19/32

(74) Anwalt: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008285

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldeatum: 28. Juli 2003 (28.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 38 999.3 26. August 2002 (26.08.2002) DE
103 24 843.9 2. Juni 2003 (02.06.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LIETZAU, Lars [DE/DE]; Ingelheimer Strasse 3, 64295 Darmstadt (DE). BREMER, Matthias [DE/DE]; Schepp Allee 51, 64295 Darmstadt (DE). KLASEN-MEMMER, Melanie [DE/DE]; Haupstrasse 31A, 67259 Heuchelheim (DE). HECKMEIER, Michael [DE/DE]; Gutenbergstrasse 7, 69502 Hemsbach (DE).

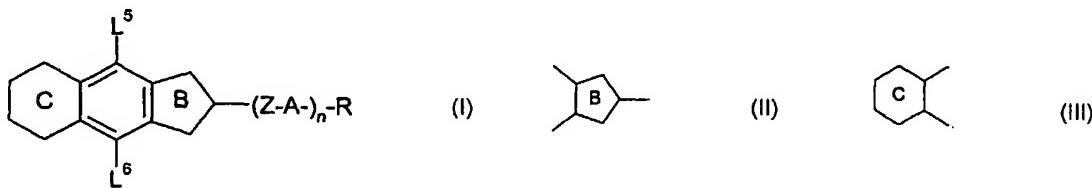
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CYCLOPENTA[B]NAPHTHALENE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: CYCLOPENTA[B]NAPHTHALINDERIVATE



(57) Abstract: The invention relates to cyclopenta[b]naphthalene derivatives of general formula (I), where Z, A, n, R, L⁵, L⁶, (II) and (III) have the meanings defined in claim (1), the use thereof in liquid crystal or mesogenous media, liquid crystal or mesogenous media comprising at least one of said cyclopenta[b]naphthalene derivatives and electrooptical display elements comprising said liquid crystal or mesogenous media.

WO 2004/020375 A1

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I) worin Z, A, n, R, L⁵ und L⁶ sowie (II) und (III) die in Anspruch 1 definierte Bedeutung haben, deren Verwendung in flüssigkristallinen bzw. mesogenen Medien, flüssigkristalline bzw. mesogene Medien enthaltend mindestens eines dieser Cyclopenta[b]naphthalinderivate sowie elektrooptische Anzeigeelemente enthaltend diese flüssigkristallinen bzw. mesogenen Medien.

- 1 -

Cyclopenta[b]naphthalinderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft Cyclopenta[b]naphthalinderivate, deren Verwendung in flüssigkristallinen bzw. mesogenen Medien, flüssigkristalline bzw. mesogene Medien enthaltend diese Derivate, sowie elektrooptische Anzeigeelemente enthaltend diese flüssigkristallinen bzw. mesogenen Medien.

Flüssigkristalle haben ein breites Anwendungsfeld gefunden, seitdem vor etwa 30 Jahren die ersten kommerziell anwendbaren flüssigkristallinen Verbindungen gefunden wurden. Bekannte Anwendungsgebiete sind insbesondere Anzeigedisplays für Uhren und Taschenrechner sowie große Anzeigetafeln, wie sie in Bahnhöfen, Flughäfen und Sportarenen verwendet werden. Weitere Anwendungsgebiete sind Displays von tragbaren Computern und Navigationssystemen sowie Videoapplikationen. Insbesondere für die zuletzt genannten Anwendungen werden hohe Anforderungen an Schaltzeiten und den Kontrast der Abbildungen gestellt.

Die räumliche Ordnung der Moleküle in einem Flüssigkristall bewirkt, dass viele seiner Eigenschaften richtungsabhängig sind. Von Bedeutung für den Einsatz in Flüssigkristallanzeigen sind dabei insbesondere die Anisotropien im optischen, dielektrischen und elasto-mechanischen Verhalten. Je nachdem, ob die Moleküle mit ihren Längsachsen senkrecht oder parallel zu den beiden Platten eines Kondensators orientiert sind, hat dieser eine andere Kapazität; die Dielektrizitätskonstante ϵ des flüssigkristallinen Mediums ist also für die beiden Orientierungen verschieden groß. Substanzen, deren Dielektrizitätskonstante bei senkrechter Orientierung der Molekül-Längsachsen zu den Kondensatorplatten größer ist als bei paralleler Anordnung, werden als dielektrisch positiv bezeichnet. Die meisten Flüssigkristalle, die in herkömmlichen Displays Verwendung finden, fallen in diese Gruppe.

Für die dielektrische Anisotropie spielen sowohl die Polarisierbarkeit des Moleküls als auch permanente Dipolmomente eine Rolle. Beim Anlegen einer Spannung an das Display richtet sich die Längsachse der Moleküle so aus, dass die größere der dielektrischen Konstanten wirksam wird. Die

- 2 -

5 Stärke der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld hängt dabei von der Differenz der beiden Konstanten ab. Bei kleinen Differenzen sind höhere Schaltspannungen erforderlich als bei großen. Durch den Einbau geeigneter polarer Gruppen, wie z.B. von Nitrilgruppen oder Fluor, in die Flüssigkristallmoleküle lässt sich ein weiter Bereich von Arbeitsspannungen realisieren.

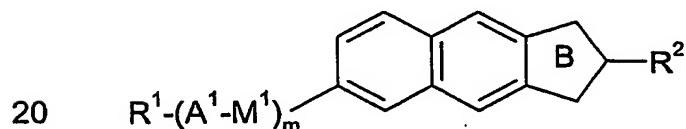
10 Bei den in herkömmlichen Flüssigkristallanzeigen verwendeten flüssig-kristallinen Molekülen ist das entlang der Moleküllängsachse orientierte Dipolmoment größer als das senkrecht zur Moleküllängsachse orientierte Dipolmoment. Die Orientierung des größeren Dipolmoments entlang der Längsachse des Moleküls bestimmt auch die Orientierung des Moleküls in einer Flüssigkristallanzeige im feldfreien Zustand. Bei den am weitesten verbreiteten TN-Zellen (abgeleitet aus dem Englischen: „twisted nematic“, verdrillt nematisch) ist eine nur etwa 5 bis 10 µm dicke flüssigkristalline 15 Schicht zwischen zwei ebenen Glasplatten angeordnet, auf die jeweils eine elektrisch leitende, transparente Schicht aus Zinnoxid oder Indium-Zinnoxid als Elektrode aufgedampft ist. Zwischen diesen Filmen und der flüssigkristallinen Schicht befindet sich eine ebenfalls transparente Orientierungsschicht, die meist aus einem Kunststoff (z.B. Polyimiden) besteht. Sie dient dazu, durch Oberflächenkräfte die Längsachsen der 20 benachbarten kristallinen Moleküle in eine Vorzugsrichtung zu bringen, so dass sie im spannungsfreien Zustand einheitlich mit der gleichen Orientierung flach oder mit demselben kleinen Anstellwinkel auf der Innenseite der Displayfläche aufliegen. Auf der Außenseite des Displays 25 sind zwei Polarisationsfolien, die nur linear polarisiertes Licht ein- und austreten lassen, in einer bestimmten Anordnung aufgeklebt.

30 Mit Flüssigkristallen, bei denen das größere Dipolmoment parallel zur Längsachse des Moleküls orientiert ist, sind bereits sehr leistungsfähige Displays entwickelt worden. Dabei kommen meist Mischungen von 5 bis 20 Komponenten zum Einsatz, um einen ausreichend breiten Temperaturbereich der Mesophase sowie kurze Schaltzeiten und niedrige Schwellenspannungen zu erreichen. Schwierigkeiten bereitet jedoch noch die starke 35 Blickwinkelabhängigkeit bei Flüssigkristallanzeigen, wie sie beispielsweise für Laptops verwendet werden. Die beste Abbildungsqualität lässt sich

- 3 -

erreichen, wenn die Fläche des Displays senkrecht zur Blickrichtung des Betrachters steht. Wird das Display relativ zur Betrachtungsrichtung gekippt, verschlechtert sich die Abbildungsqualität unter Umständen drastisch. Für einen höheren Komfort ist man bemüht, den Winkel, um den das Display von der Blickrichtung eines Betrachters verkippt werden kann, möglichst groß zu gestalten. In jüngerer Zeit sind Versuche unternommen worden, zur Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit flüssigkristalline Verbindungen einzusetzen, deren Dipolmoment senkrecht zur Molekül-längsachse größer ist als parallel zur Längsachse des Moleküls. Im feldfreien Zustand sind diese Moleküle senkrecht zur Glasfläche des Displays orientiert. Auf diese Weise konnte eine Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit erreicht werden. Derartige Displays werden als VA-TFT-Displays bezeichnet (abgeleitet aus dem Englischen: „vertically aligned“).

15 In der DE 44 34 974 A1 werden tricyclische Verbindungen der allgemeinen Formel



offenbart, in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

25 R^1 ist $-\text{F}$, $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CF}_3$ oder hat, unabhängig von R^2 , eine der bei R^2 aufgeführten Bedeutungen;

30 R^2 ist H oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere $-\text{CH}_2$ -Gruppen (jedoch nicht die direkt an den Fünfring gebundene) durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, Cyclopropan-1,2-diyl, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, 1,3-Cyclopentylen, 1,3-Cyclobutylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass Sauerstoffatome und Schwefelatome nicht unmittelbar verbunden sein dürfen, und wobei auch ein oder mehrere H-Atome des

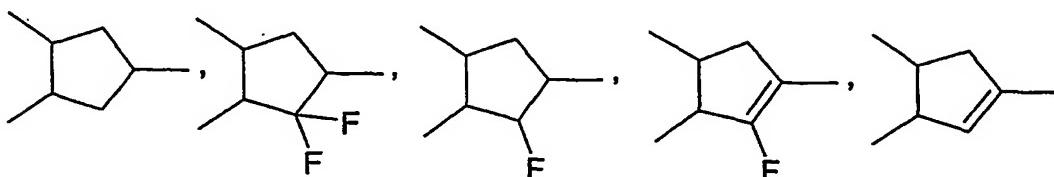
35

- 4 -

Alkylrestes durch F, Cl, Br oder OR³ substituiert sein können, oder eine optisch aktive oder racemische Gruppe;

Ring B ist

5



10

A¹ ist 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, (1,3)-Thiazol-2,5-diyl, (1,3)-Thiazol-2,4-diyl, wobei auch ein oder mehrere Wasserstoffe durch F substituiert sein können, (1,3,4)Thiadiazol-2,5-diyl;

15

M¹ ist eine Einfachbindung, -C≡C-, -CH₂CH₂-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -O-CO-O-; und m ist Null oder Eins.

20

Das $\Delta\epsilon$ der in diesem Dokument offenbarten Verbindungen ist jedoch nicht ausreichend, um beispielsweise in VA-TFT-Displays zufriedenstellende Eigenschaften zu gewährleisten.

25

Die Entwicklung auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Materialien ist bei weitem noch nicht abgeschlossen. Zur Verbesserung der Eigenschaften flüssigkristalliner Anzeigenelemente ist man ständig bemüht, neue Verbindungen zu entwickeln, die eine Optimierung derartiger Displays ermöglichen.

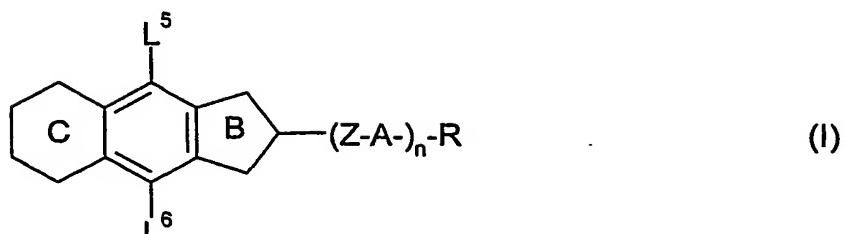
30

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verbindungen mit vorteilhaften Eigenschaften für den Einsatz in flüssigkristallinen Medien zur Verfügung zu stellen.

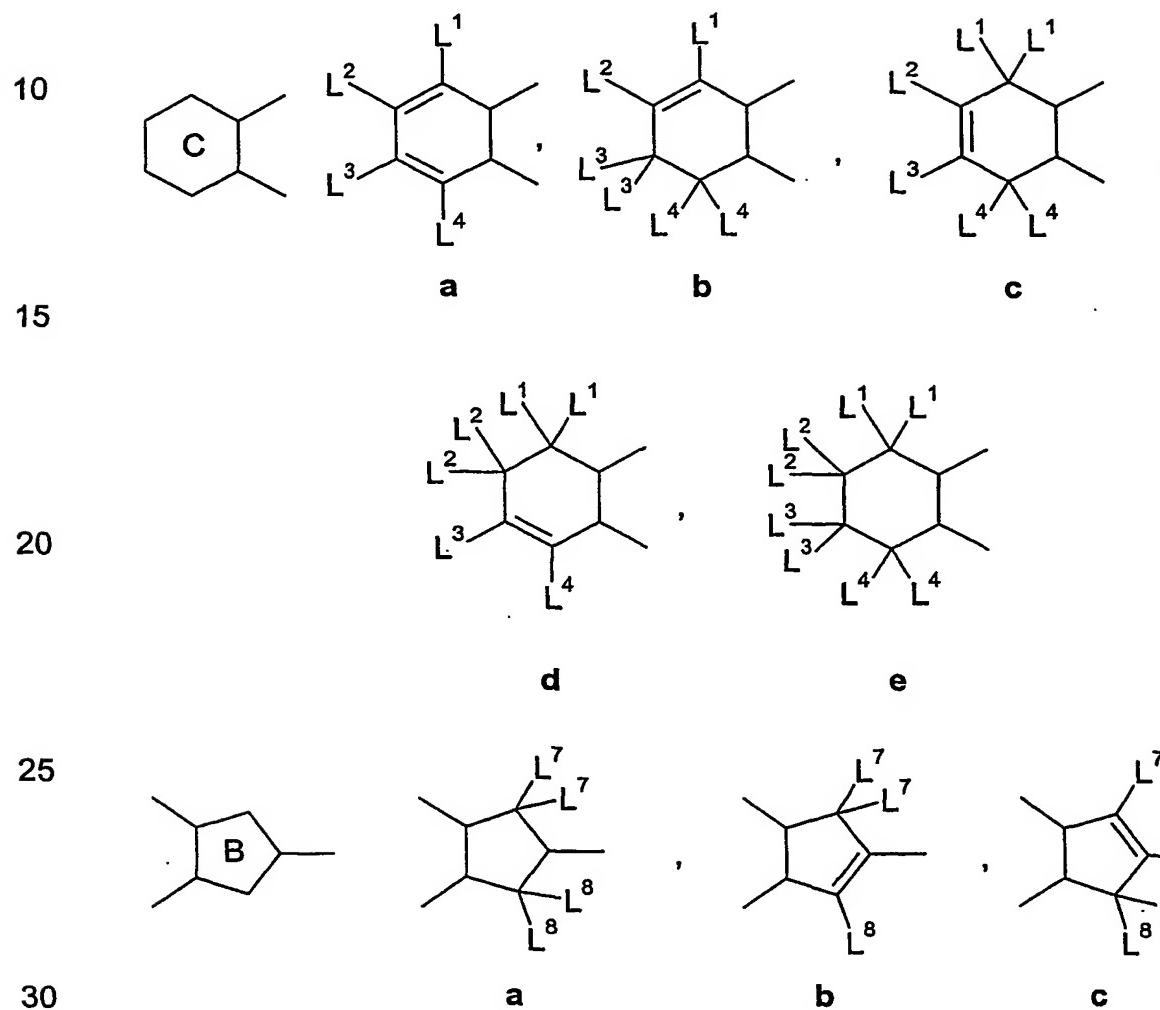
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I)

35

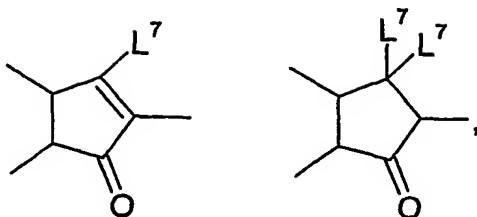
- 5 -



worin:



- 6 -



5

d**e**

- Z jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine
 10 Doppelbindung, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -C(O)O-,
 -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH-
 oder -C≡C-,
- A jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin =CH- ein-
 15 oder zweimal durch =N- ersetzt sein kann, und das ein- bis viermal
 unabhängig voneinander mit Halogen (-F, -Cl, -Br, -I), -CN, -CH₃,
 -CH₂F, -CHF₂, -CF₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂ oder -OCF₃ substi-
 tuiert sein kann, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-
 Cyclohexadienylen, worin -CH₂- ein- oder zweimal unabhängig
 20 voneinander durch -O- oder -S- so ersetzt sein können, dass
 Heteroatome nicht direkt benachbart sind, und die ein- oder
 mehrfach durch Halogen substituiert sein können, 1,3-Cyclo-
 butylen oder Bicyclo[2.2.2]octan,
- R Wasserstoff, einen unsubstituierten, einen einfach durch -CF₃ oder
 25 mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-,
 Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen,
 wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen
 jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-,
 -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome
 30 nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅,
 -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F,
- n 0, 1, 2 oder 3, und

- 7 -

$L^1 - L^8$ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -OCH₂F oder -(Z-A-)_n-R,

bedeuten.

10

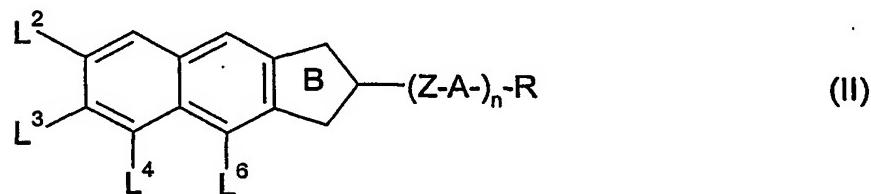
Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, flüssigkristalline Verbindungen insbesondere für die Verwendung in VA-TFT-Displays zur Verfügung zu stellen.

15

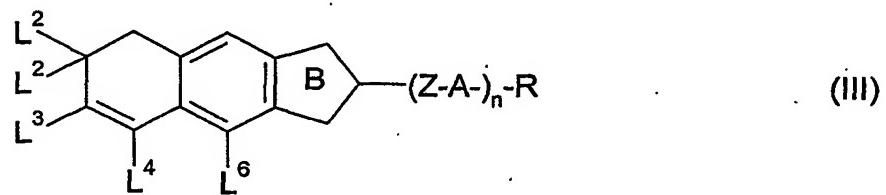
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung von Cyclopenta[b]naphthalinderivaten mit negativem $\Delta\epsilon$.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit insbesondere Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln (II) bis (VI)

20



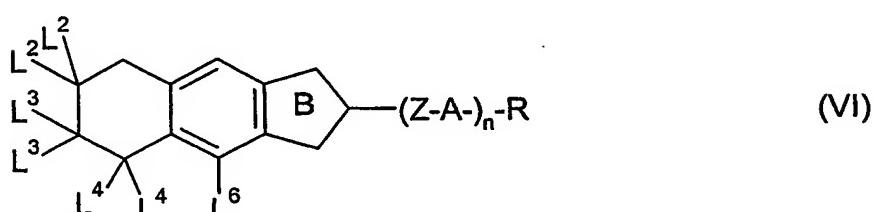
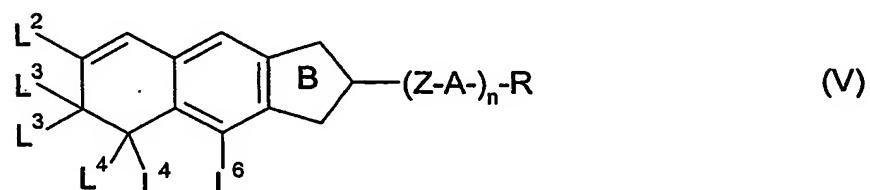
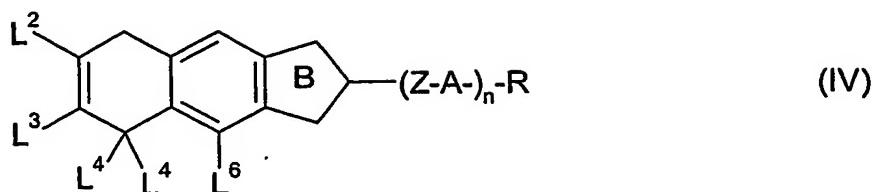
25



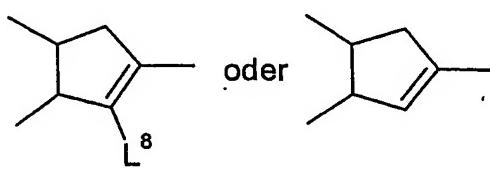
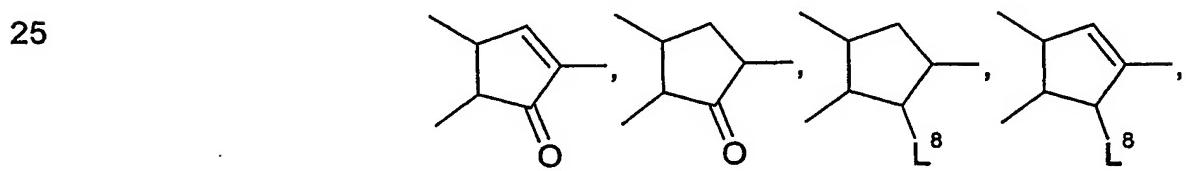
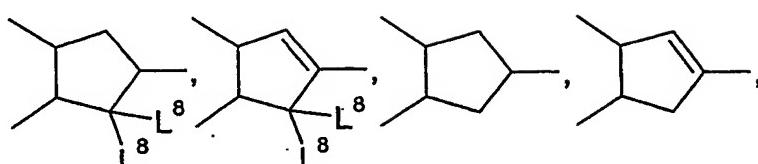
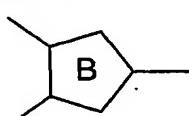
30

35

- 8 -



worin:



35

- 9 -

- 5 Z jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine Doppelbindung, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -C(O)O-, -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH- oder -C≡C-,
- 10 A jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin =CH- ein- oder zweimal durch =N- ersetzt sein kann, und das ein- bis viermal unabhängig voneinander mit Halogen (-F, -Cl, -Br, -I), -CN, -CH₃, -CH₂F, -CHF₂, -CF₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂ oder -OCF₃ substituiert sein kann, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Cyclohexadienylen, worin -CH₂- ein- oder zweimal unabhängig voneinander durch -O- oder -S- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, und die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, 1,3-Cyclobutylene oder Bicyclo[2.2.2]octan,
- 15 R Wasserstoff, einen unsubstituierten, einen einfach durch -CF₃ oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F,
- 20 L², L³, L⁸ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -(Z-A-)_n-R,
- 25 30

- 10 -

L⁴, L⁶ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen mindestens einfache durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SF₅, -SCN, -NCS, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F, vorzugsweise mit der Maßgabe, dass L⁴ und L⁶ nicht gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen, und

5

10 n 0, 1, 2 oder 3,

bedeuten.

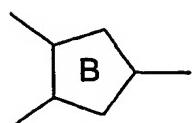
15 Bevorzugt sind Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln (II), (III), (V) und (VI) und besonders bevorzugt sind Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln (II) und (VI).

20 Die Verbindungen besitzen sämtlich ein negatives Δε und eignen sich daher insbesondere für eine Verwendung in VA-TFT-Displays. Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen ein Δε < -2 und besonders bevorzugt ein Δε < -5. Sie zeigen eine sehr gute Verträglichkeit mit den üblichen, in Flüssigkristallmischungen für Displays verwendeten Substanzen.

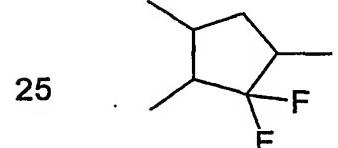
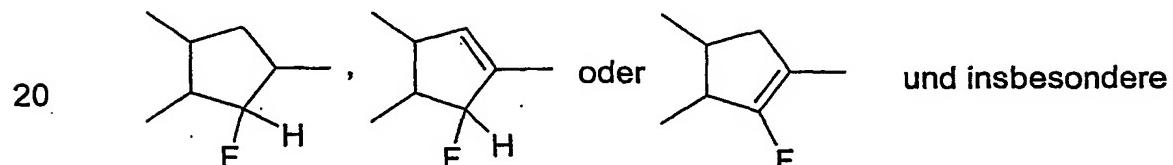
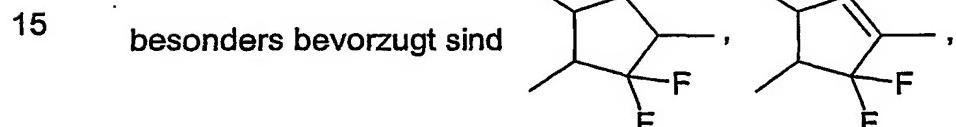
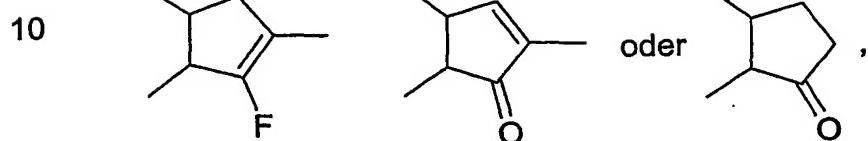
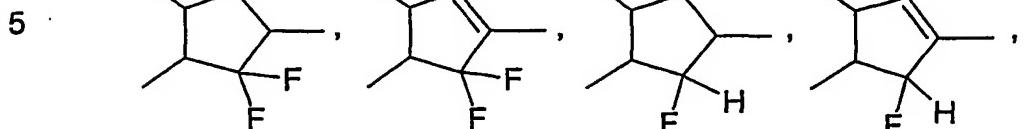
25 Durch die Substituenten, vorzugsweise Fluorsubstituenten, im Naphthalingerüst sowie die elektronegativen Atome im Ring B wird ein Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse erzeugt, das gegebenenfalls durch geeignete Substituenten in den Flügeleinheiten -(Z-A-)_n-R weiter verstärkt werden kann. Im feldfreien Zustand richten sich die 30 Verbindungen der Formeln (II) bis (VI) mit ihrer Moleküllängsachse senkrecht zur behandelten oder beschichteten Glasfläche des Displays aus.

- 11 -

Bevorzugt als



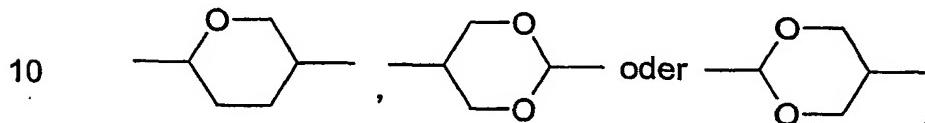
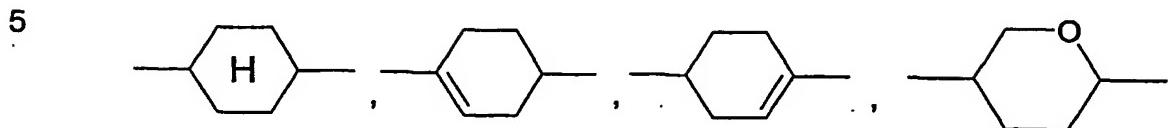
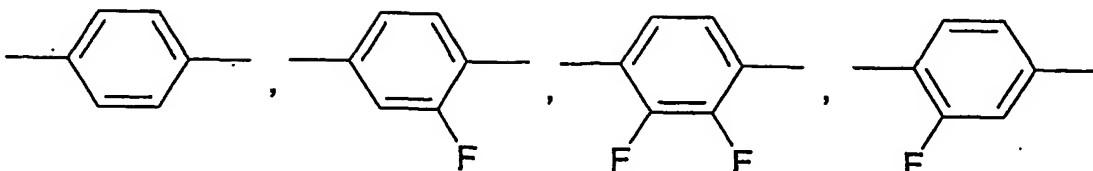
in den allgemeinen Formeln (II) bis (VI)
sind



In den allgemeinen Formeln (II) bis (VI) sind A bevorzugt unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen, gegebenenfalls substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin -CH₂- ein- oder zweimal durch -O- ersetzt sein kann, oder gegebenenfalls substituiertes 1,4-Cyclohexenylen.

Besonders bevorzugt sind A unabhängig voneinander

- 12 -



Bevorzugte Gruppen Z in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) bis (VI) sind jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CH=CH-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$ oder $-CF=CF-$, besonders bevorzugt sind eine Einfachbindung, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$ oder $-CF=CF-$.

15 R, L² und L³ in den allgemeinen Formeln (II) bis (VI) können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest und/oder ein Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und ist demnach vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy.

20 R, L² und L³ können jeweils unabhängig voneinander Oxaalkyl sein, vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl.

25 R, L² und L³ können jeweils unabhängig voneinander ein Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 7 C-Atome. Er ist demnach vorzugsweise Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl,

35

- 13 -

Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl,
Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl.

- 5 R, L² und L³ können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis
15 C-Atomen sein, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch
-CO- ersetzt ist, wobei diese bevorzugt benachbart sind. Somit beinhaltet
dieser eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-.
Vorzugsweise ist dieser geradkettig und hat 2 bis 6 C-Atome.
- 10 R, L² und L³ können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis
15 C-Atomen sein, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder
substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder
CO-O oder O-CO ersetzt ist, wobei dieser geradkettig oder verzweigt sein
kann. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome.
- 15 R, L² und L³ können jeweils unabhängig voneinander ein einfach durch -
CN oder -CF₃ substituierter Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenyl-
rest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, wobei diese vorzugsweise geradkettig
sind. Die Substitution durch -CN oder -CF₃ ist in beliebiger Position
möglich.
- 20 R, L² und L³ können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest sein, in
dem zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt
sind, wobei dieser geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist
er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome.
- 25 R, L², L³, L⁴ und L⁶ können jeweils unabhängig voneinander ein
mindestens einfach durch Halogen substituierter Alkylrest mit 1 bis 15 C-
Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, wobei diese Reste
vorzugsweise geradkettig sind und Halogen vorzugsweise -F oder -Cl ist.
- 30 Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise -F. Die resultierenden
Reste schließen auch perfluorierte Reste wie -CF₃ ein. Bei Einfach-
substitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position
sein, vorzugsweise ist er in ω -Position.

- 14 -

Besonders bevorzugt ist R in den allgemeinen Formeln (II) bis (VI) ein Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen.

Bevorzugt ist L² und L³ in den allgemeinen Formeln (II) bis (VI) Wasserstoff, ein Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen oder ein Halogen, besonders bevorzugt Wasserstoff, ein Alkoxyrest mit 1 bis 7 C-Atomen, Fluor oder Chlor, und insbesondere Fluor.

5

Bevorzugt ist L⁴ und L⁶ in den allgemeinen Formeln (II) bis (VI) Wasserstoff, ein mindestens einfach durch Halogen substituierter Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen oder ein Halogen, besonders bevorzugt -CF₃, Fluor oder Chlor, und insbesondere Fluor.

10

15 Bevorzugt ist L⁸ in den allgemeinen Formeln (II) bis (VI) Fluor.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) bis (VI) weisen keine, eine oder zwei Flügeleinheiten ZA auf, das heißt n = 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt ist n = 1.

20 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verbindungen insbesondere für die Verwendung in mesogenen Steuermedien zur Verfügung zu stellen, wobei diese Steuermedien insbesondere in elektrooptischen Lichtsteuerelementen eingesetzt werden, die bei einer Temperatur betrieben werden, bei der das mesogene Steuermedium im nicht angesteuerten Zustand in der isotropen Phase vorliegt.

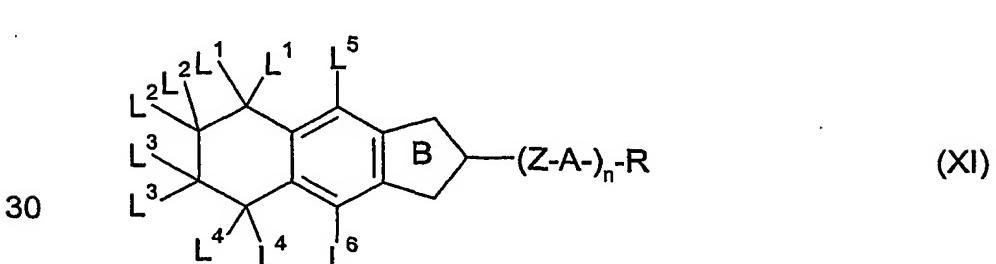
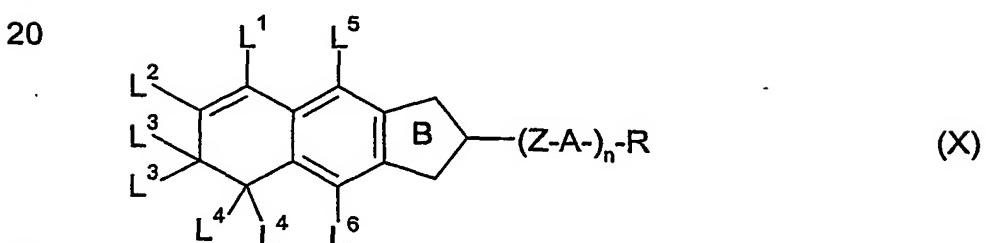
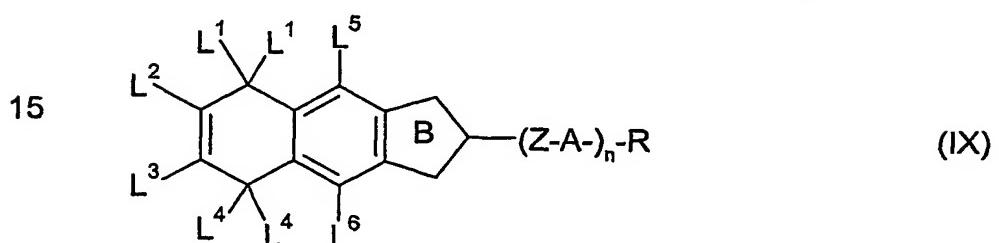
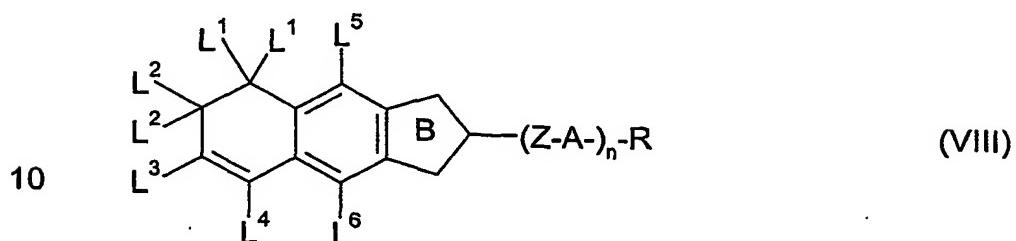
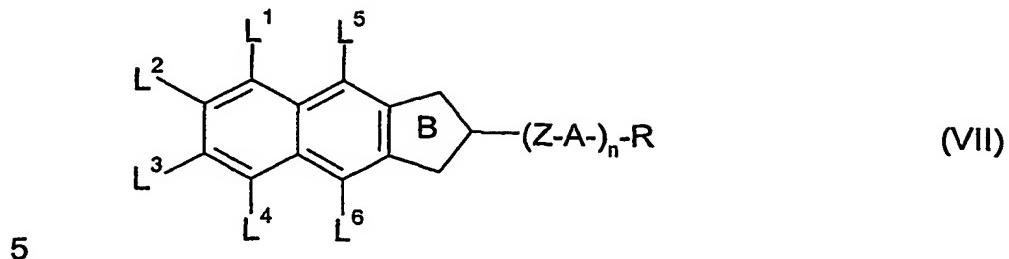
25

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung von Cyclopenta[b]naphthalinderivaten mit positivem $\Delta\epsilon$.

30

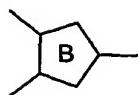
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit insbesondere Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln (VII) bis (XI)

- 15 -



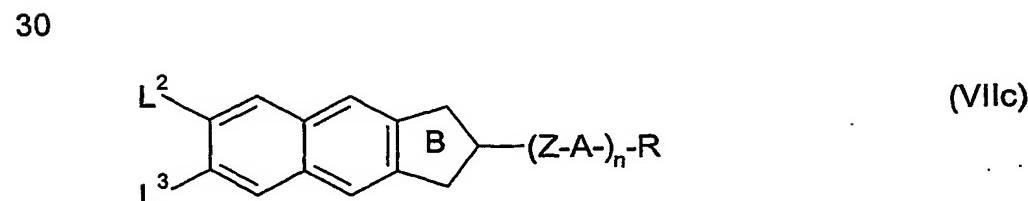
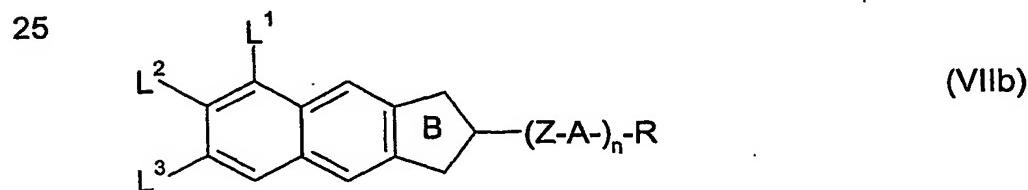
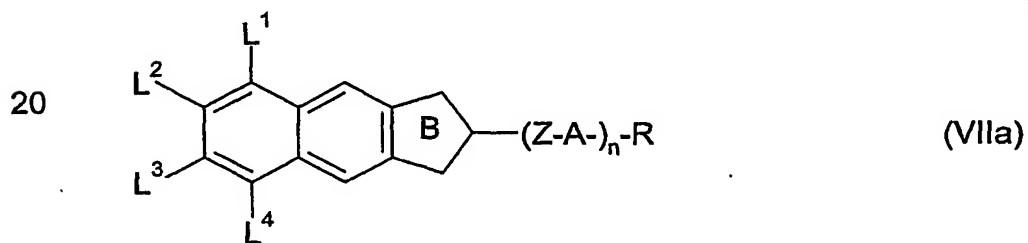
worin Z, A, R, n, L¹ bis L⁸ sowie

- 16 -



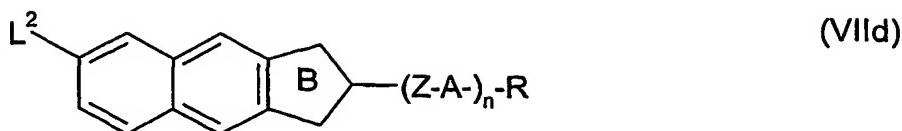
die in Bezug auf die Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben.

- 5 Bevorzugt sind Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln
 (VII) und (XI) und besonders bevorzugt sind Cyclopenta[b]naphtha-
 linderivate der allgemeinen Formel (VII).
- 10 Die Verbindungen der Formeln (VII) bis (XI) besitzen sämtlich ein positives
 $\Delta\epsilon$. Vorzugsweise besitzen die erfundungsgemäßen Verbindungen der
 Formeln (VII) bis (XI) ein $\Delta\epsilon > +10$, besonders bevorzugt ein $\Delta\epsilon > +15$ und
 insbesondere ein $\Delta\epsilon > +20$. Sie zeigen eine sehr gute Verträglichkeit mit
 den üblichen, in mesogenen Steuermedien verwendeten Substanzen.
- 15 Die Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formel (VII) weisen
 dabei vorzugsweise die folgenden Strukturformeln auf:



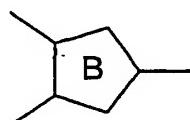
35

- 17 -



5 wobei die Strukturformeln (VIIa) und (VIIc) besonders bevorzugt sind.

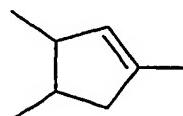
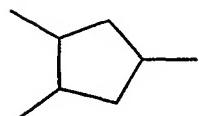
10 Bevorzugt als



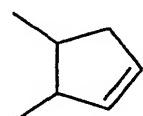
in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI)
sind

10

15

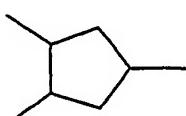


oder



,

20 besonders bevorzugt ist



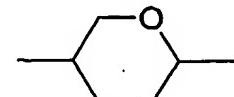
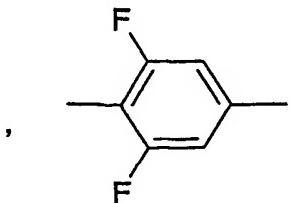
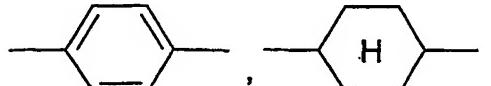
20

In den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) sind A bevorzugt unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen, gegebenenfalls substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin -CH₂- ein- oder zweimal durch -O- ersetzt sein kann, oder gegebenenfalls substituiertes 1,4-Cyclohexenylen.

25

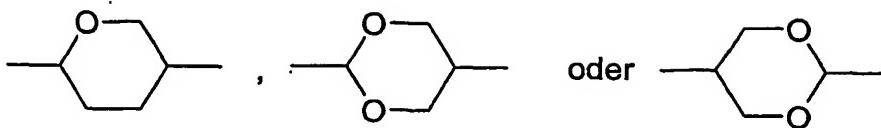
Besonders bevorzugt sind A unabhängig voneinander

30



35

- 18 -



Bevorzugte Gruppen Z in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) sind jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -CF₂O-,

5 -OCF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF- oder -CF=CF-, besonders bevorzugt sind eine Einfachbindung, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂CF₂- oder -CF=CF-.

10 R und L¹ bis L⁸ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest und/oder ein Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und ist demnach vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Methoxy, 15 Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy.

R und L¹ bis L⁸ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) können jeweils unabhängig voneinander Oxaalkyl sein, vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (=

20 Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl.

R und L¹ bis L⁸ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) können jeweils unabhängig voneinander ein Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 7 C-Atome. Er ist demnach vorzugsweise Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl.

30 R und L¹ bis L⁸ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, wobei diese bevorzugt benachbart sind. Somit beinhaltet dieser eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise ist dieser geradkettig und hat 2 bis 6 C-Atome.

- 19 -

- 5 R und L¹ bis L⁸ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes –CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, wobei dieser geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome.
- 10 R und L¹ bis L⁸ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) können jeweils unabhängig voneinander ein einfach durch -CN oder -CF₃ substituierter Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, wobei diese vorzugsweise geradkettig sind. Die Substitution durch -CN oder -CF₃ ist in beliebiger Position möglich.
- 15 R und L¹ bis L⁸ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest sein, in dem zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, wobei dieser geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome.
- 20 R und L¹ bis L⁸ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) können jeweils unabhängig voneinander ein mindestens einfach durch Halogen substituierter Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, wobei diese Reste vorzugsweise geradkettig sind und Halogen vorzugsweise -F oder -Cl ist. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise -F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste wie -CF₃ ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise ist er in ω -Position.
- 25 30 Besonders bevorzugt ist R in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) ein Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen, insbesondere ein Alkylrest mit 1 bis 7 C-Atomen.
- 35 Bevorzugt ist L² und L³ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, Wasserstoff, Halogen,

- 20 -

-CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -CHF₂, -OCF₃ oder -OCHF₂, besonders bevorzugt Wasserstoff, Fluor, -CF₃ oder -OCF₃. Insbesondere ist jedoch L² und/oder L³ kein Wasserstoff.

5 Bevorzugt ist L¹ und L⁴ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Fluor. Besonders bevorzugt ist jedoch L¹ = L⁴ = H oder L¹ = L⁴ = F.

10 Bevorzugt ist L⁵ und L⁶ in den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) Wasserstoff.

15 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) in denen L₁ = L₂ = L₃ = L₄ = F und L₅ = L₆ = H.

20 Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formeln (VII) bis (XI) weisen keine, eine oder zwei Flügeleinheiten ZA auf, das heißt n = 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt ist n = 1.

25 Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II) bis (VI) sowie (VII) bis (XI) werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

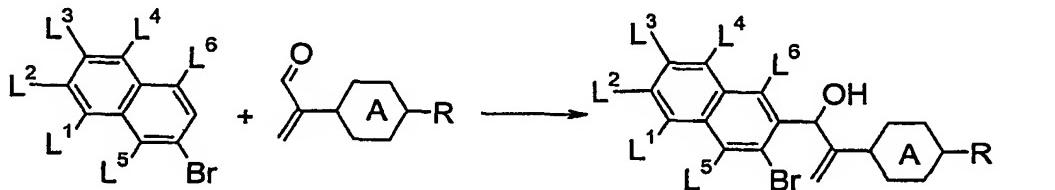
30 Die Ausgangsstoffe können gegebenenfalls auch in situ gebildet werden, derart, dass man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (XI) umsetzt.

35 Die Synthesen verschiedener mehrfachsubstituierter Naphthalinderivate, die zum Aufbau des Fünfringes verwendet werden, werden in den Beispielen exemplarisch beschrieben. Die Ausgangssubstanzen sind nach allgemein zugänglichen Literaturvorschriften oder käuflich zu erhalten. Die beschriebenen Reaktionen sind ebenfalls als literaturbekannt anzusehen.

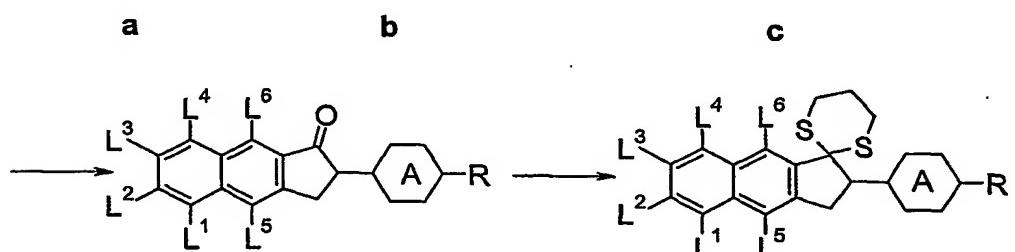
- 21 -

Eine beispielhafte Synthese zum Aufbau des Fünfrings ist im folgenden dargestellt. Die Synthese kann durch die Wahl geeigneter Ausgangsprodukte an die jeweils gewünschten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (XI) angepasst werden.

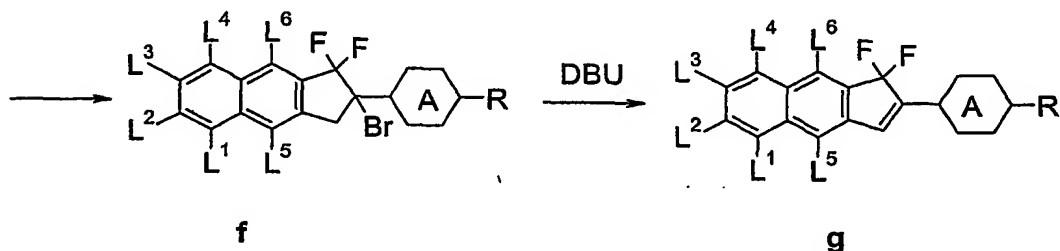
5



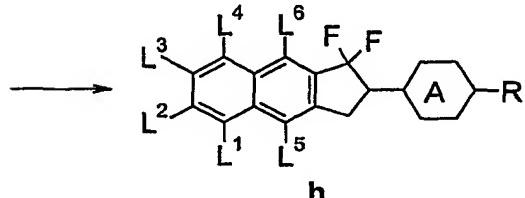
10



15



20



25

30

35

Ausgehend vom 3-Bromnaphthalin **a** wird durch Umsetzung mit dem α,β -ungesättigten Aldehyd **b** in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid (LDA) die Verbindung **c** erhalten. Diese reagiert unter Palladiumkatalyse in Gegenwart von Triethylamin unter Ringschluss zum Keton **d**. Aus dem Keton **d** und 1,3-Propandithiol wird in Gegenwart von BF_3 -Diethylether das

- 22 -

entsprechende Dithian e erhalten. Dieses wird mit 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBH) und HF in Pyridin zum Cyclopenta[b]naphthalinderivat f umgesetzt. Eliminierung von HBr in Gegenwart von Diazabicycloundecen (DBU) ergibt das Cyclopenta[b]naphthalinderivat g. Das Cyclopenta[b]naphthalinderivat g wird an Palladium/Kohle-Katalysator in Wasserstoffatmosphäre zum Cyclopenta[b]naphthalinderivat h hydriert.

Die dargestellten Reaktionen sind nur als beispielhaft aufzufassen. Der Fachmann kann entsprechende Variationen der vorgestellten Synthesen vornehmen sowie auch andere geeignete Synthesewege beschreiten, um Verbindungen der Formeln (I) bis (XI) zu erhalten.

Wie bereits erwähnt, können die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (XI) in flüssigkristallinen Medien verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Verbindungen, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formeln (I) bis (XI).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch flüssigkristalline Medien enthaltend neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) und/oder (XI) als weitere Bestandteile 2 bis 40, vorzugsweise 4 bis 30 Komponenten.

Besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate,

Cyclohexancarbonsäurephenyl- oder -cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoësäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoësäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle,

Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexyl-

5

10

15

20

25

30

35

- 23 -

cyclohexylcyclohexene, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4',4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylen-Gruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

10 Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) charakterisieren:

R'-L-E-R"	(1)
R'-L-COO-E-R"	(2)
R'-L-OOC-E-R"	(3)
R'-L-CH ₂ CH ₂ -E-R"	(4)
R'-L-CF ₂ O-E-R"	(5)

20 In den Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl bedeuten.

30 Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc oder Phe. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5), worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc und Phe und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5), worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus

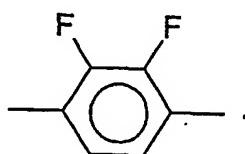
- 24 -

der Gruppe Cyc und Phe und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5), worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.
 5

R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln (1a), (2a), (3a), (4a) und (5a) bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.
 10
 15

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) bedeutet E

20



In den Verbindungen der Gruppe B, die mit den Teilformeln (1b), (2b), (3b), (4b) und (5b) bezeichnet werden, haben R' und R" die bei den Verbindungen der Teilformeln (1a) bis (5a) angegebene Bedeutung und sind vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.
 25

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln (1c), (2c), (3c), (4c) und (5c) beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln (1c), (2c), (3c), (4c) und (5c) hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln (1a) bis (5a) angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.
 30
 35

- 25 -

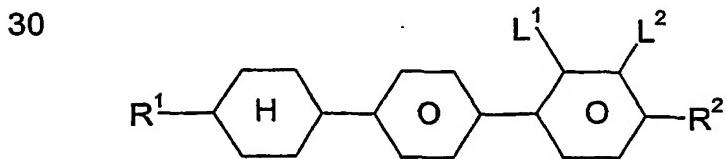
Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. All diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

5 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) und/oder (XI) vorzugsweise eine oder mehrere 10 Verbindungen aus den Gruppen A, B und/oder C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien betragen:

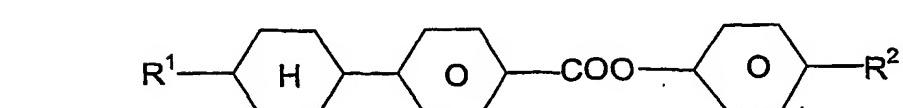
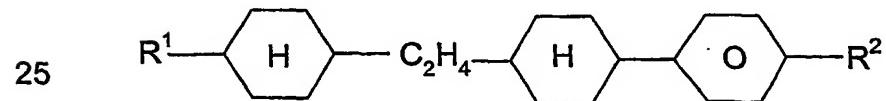
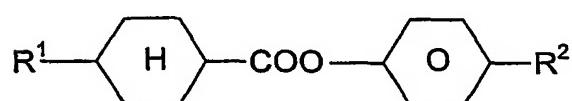
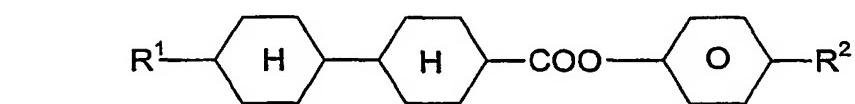
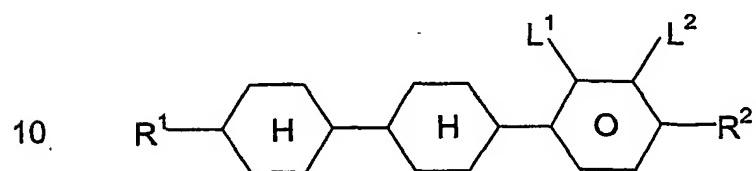
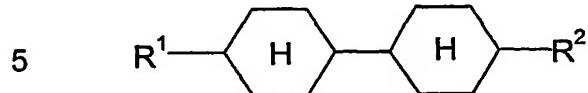
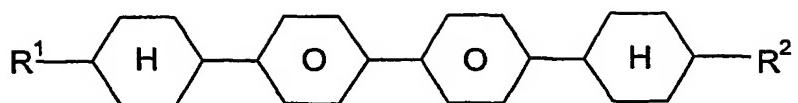
15 Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%
 Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 70%
 Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%.

20 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, besonders bevorzugt 5 bis 30% an den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) und/oder (XI). Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 25 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) und/oder (XI). Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) und/oder (XI).

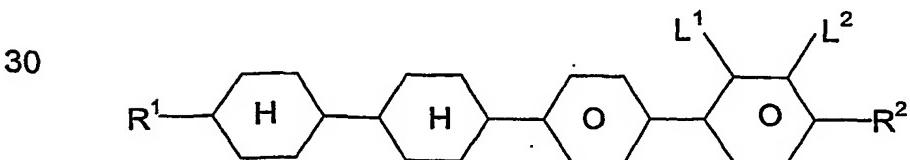
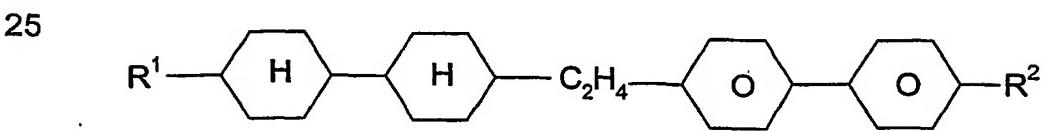
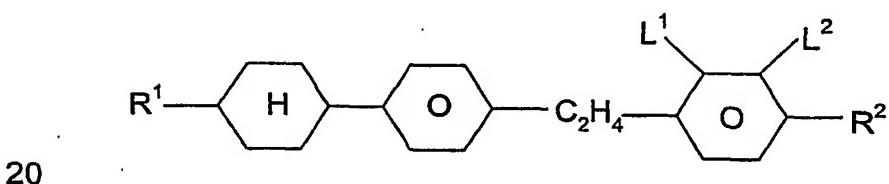
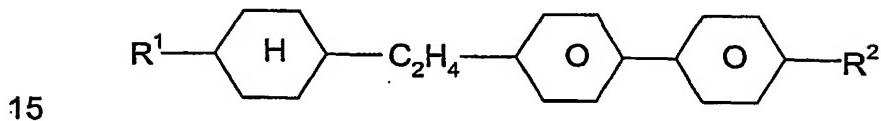
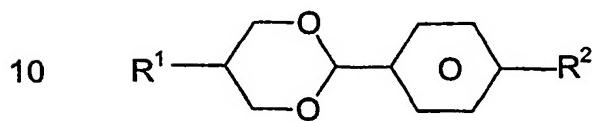
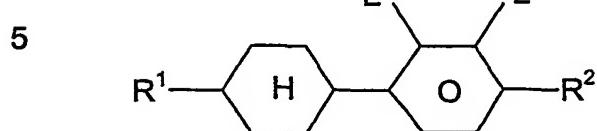
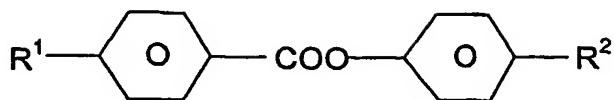
Beispiele für die Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) sind die nachstehend aufgeführten Verbindungen:



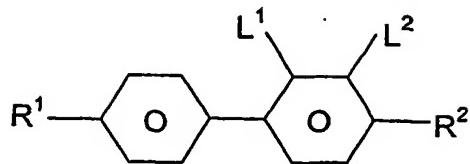
- 26 -



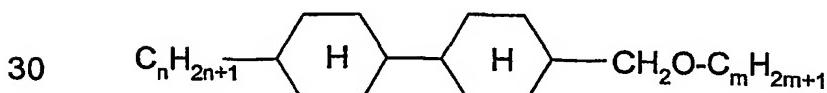
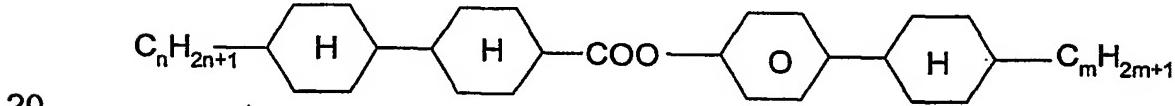
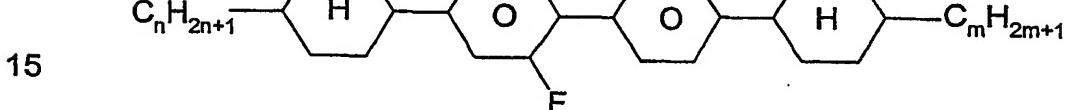
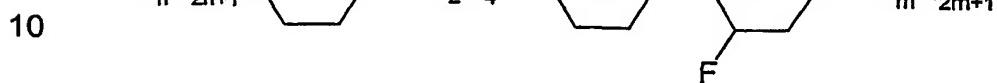
- 27 -



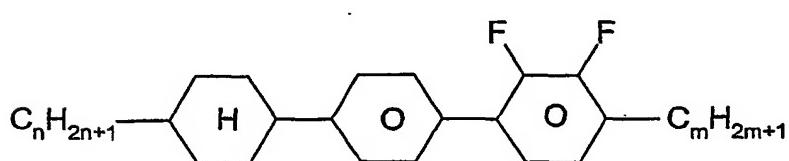
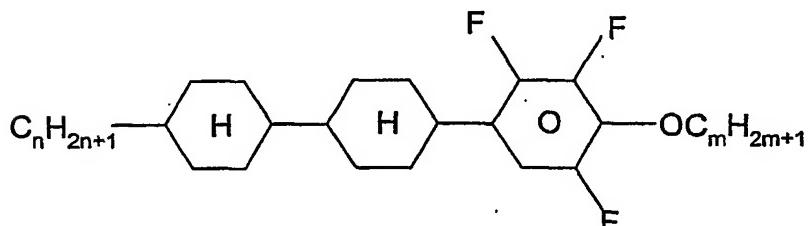
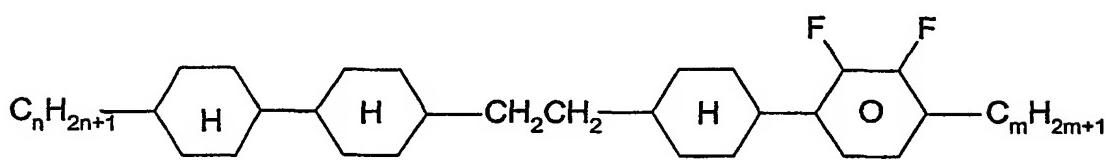
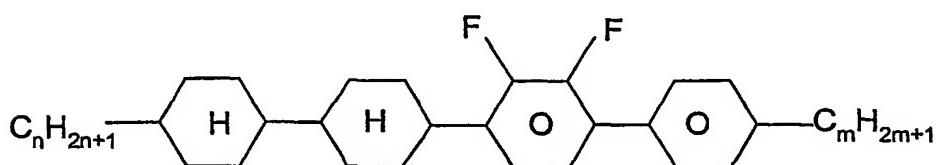
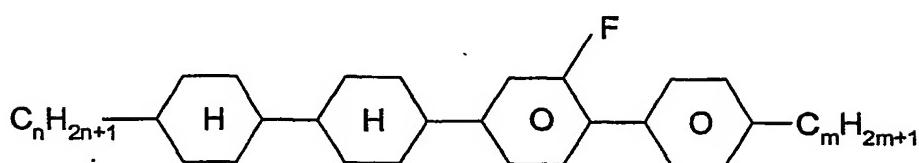
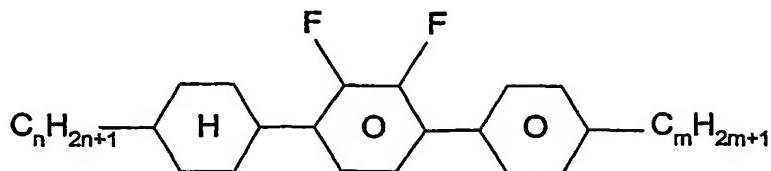
- 28 -



5 mit R^1 , R^2 unabhängig voneinander $-C_nH_{2n+1}$ oder $-OC_nH_{2n+1}$ und $n = 1$ bis 8, sowie L^1 , L^2 unabhängig voneinander -H oder -F,



- 29 -



mit m, n unabhängig voneinander 1 bis 8.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die

35

- 30 -

flüssigkristallinen Phasen der vorliegenden Erfindung so modifiziert werden, dass sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigenelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

10 Die Verbindungen der Formeln (II) bis (VI) eignen sich wegen ihres negativen $\Delta\epsilon$ insbesondere für eine Verwendung in VA-TFT-Displays.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch elektrooptische Flüssigkristallanzeigeelemente, enthaltend ein erfindungsgemäßes
15 flüssigkristallines Medium.

Die Verbindungen der Formeln (VII) bis (XI) eignen sich wegen ihres hohen positiven $\Delta\epsilon$ insbesondere für die Verwendung in mesogenen Steuermedien, wobei diese Steuermedien insbesondere in
20 elektrooptischen Lichtsteuerelementen eingesetzt werden, die bei einer Temperatur betrieben werden, bei der das mesogene Steuermedium im nicht angesteuerten Zustand in der isotropen Phase vorliegt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch elektrooptische Lichtsteuerelemente, wie zum Beispiel in der DE 102 17 273 A1
25 offenbart, die eine Elektrodenanordnung, mindestens ein Element zur Polarisation des Lichts und ein mesogenes Steuermedium enthalten, wobei das Lichtsteuerelement bei einer Temperatur betrieben wird, bei der das mesogene Steuermedium im nicht angesteuerten Zustand in der
30 isotropen Phase vorliegt, und die dadurch gekennzeichnet sind, dass das mesogene Steuermedium eine oder mehrere Verbindungen der Formeln (VII) bis (XI) enthält.

35 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch jedoch eingeschränkt zu werden.

- 31 -

Beispiele

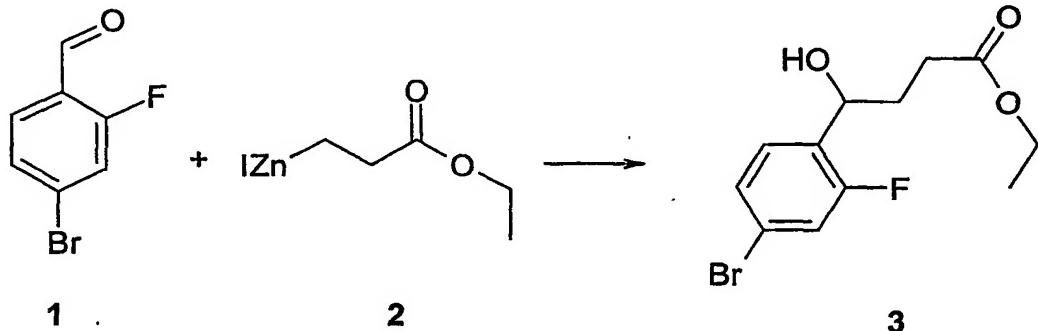
Die Ausgangssubstanzen können nach allgemein zugänglichen Literaturvorschriften oder käuflich erhalten werden. Die beschriebenen Reaktionen sind literaturbekannt.

5

A) Herstellung der Naphthalin-Derivate

Beispiel 1

10



15

1 2

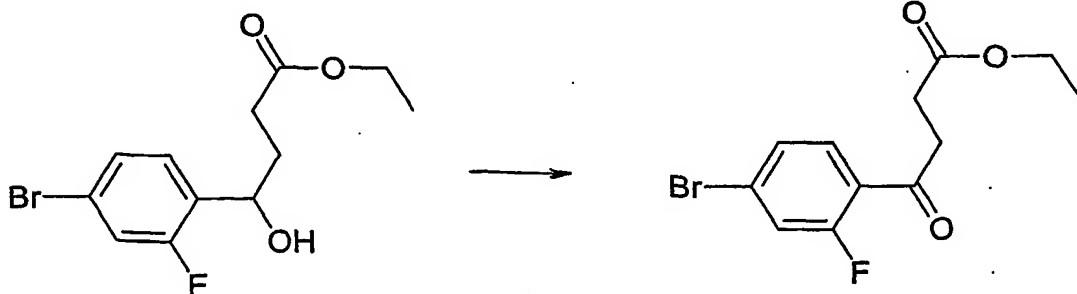
3

20

Bei -75°C wird eine Lösung von 20,0 g (98,5 mmol) des Aldehyds 1 in 100 ml THF mit 200 ml (100 mmol) einer 0,5 M Lösung der Zinkverbindung 2 in THF versetzt. Nach 30 Minuten wird die Kühlung entfernt. Der aufgetauten Ansatz wird mit Wasser versetzt, mit 1N HCl-Lösung angesäuert und mit tert. Butylimethyl (MTB)-Ether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man den Hydroxyester 3.

25

30



35

4

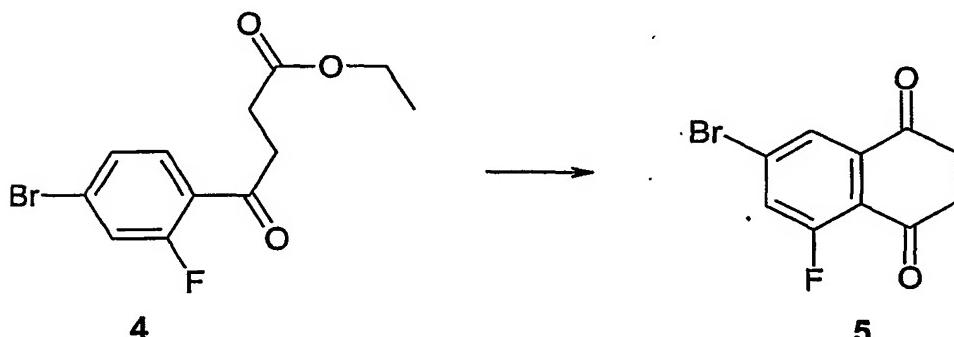
- 32 -

Eine Suspension von 40,0 mmol Pyridiniumchlorochromat (PCC) auf 50 g Celite® in 150 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 10,0 g (32,7 mmol) des Hydroxyesters **3** versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC) wird der Ansatz filtriert und der Filterkuchen mit Methylchlorid gewaschen. Nach Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man den Ketoester **4**.

5

10

15

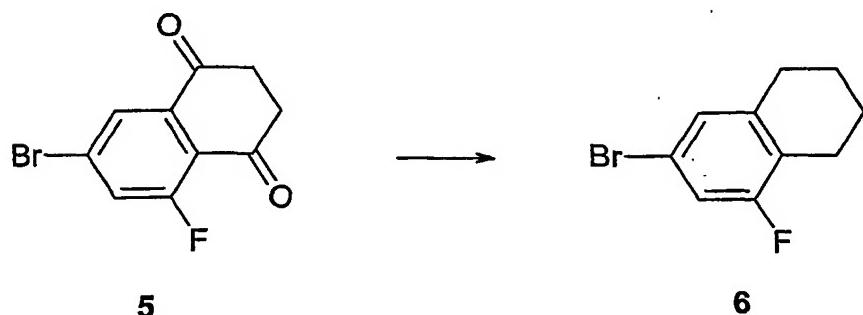


9,0 g (29,7 mmol) des Ketoesters **4** werden bei 60°C in 100 g Polyphosphorsäure gegeben. Anschließend wird die Temperatur für 4 Stunden auf 120°C erhöht. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf Eis gegeben und mit tert. Butylmethyl (MTB)-Ether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Kristallisation erhält man das Diketon **5**.

20

25

30



35

5,0 g (19,5 mmol) des Diketons **5** werden in 5 ml Ethanol gelöst, mit 3 ml 100 %igem Hydraziniumhydroxid und 0,5 ml Wasser versetzt und

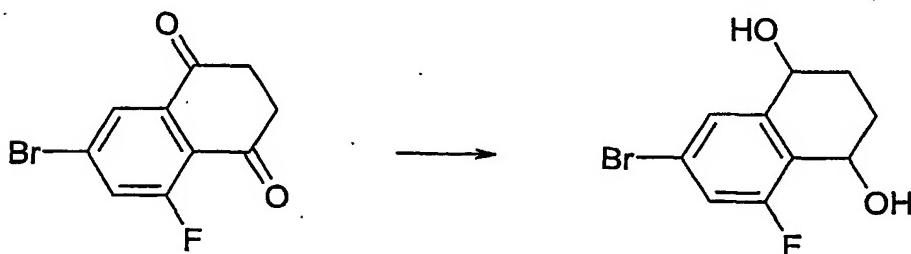
- 33 -

30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird eine Lösung von 800 mg Natrium in 15 ml Ethanol in das Reaktionsgefäß gegeben. Der Ansatz wird bis zum Ende der Stickstoffentwicklung auf 140°C erhitzt. Anschließend wird 2/3 des Ethanol abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 ml Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wird mit 10 %iger KOH-, 5 %iger HCl- und 30 %iger Natriumhydrogensulfat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man das Tetrahydronaphthalin **6**.

10

Beispiel 2

15



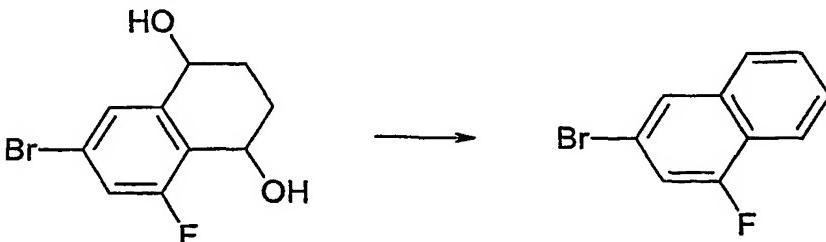
20

5**7**

25

8,0 g (31,1 mmol) des Diketons **5** werden in 150 ml Ethanol gelöst und portionsweise mit 2,4 g (65,0 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC) wird der Ansatz mit Wasser hydrolysiert, das Ethanol im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Toluol extrahiert. Nach dem Einengen wird das Produkt ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

30



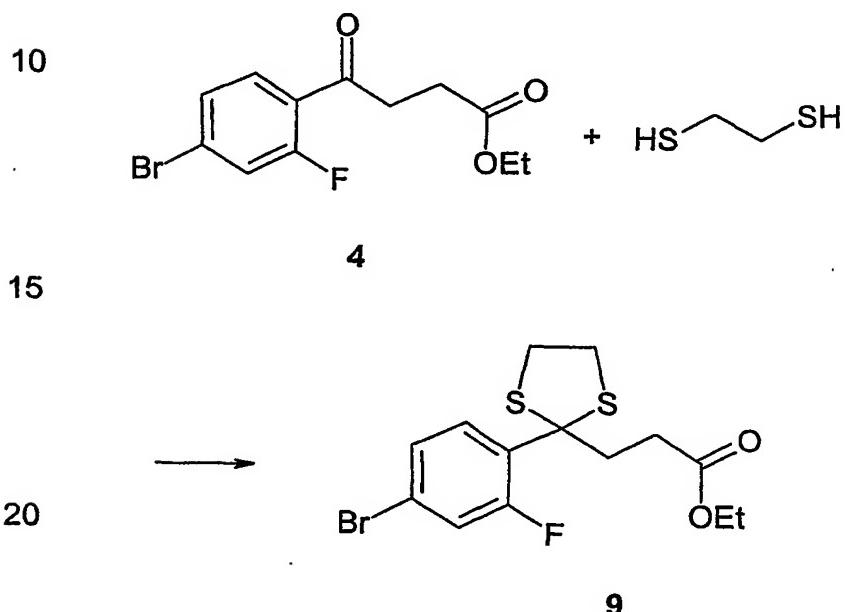
35

7**8**

- 34 -

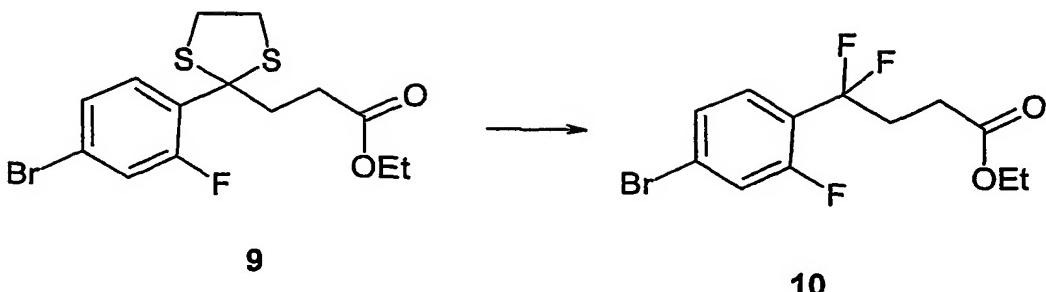
10,0 g (38,3 mmol) des Diols 7 werden in 200 ml Toluol gelöst, mit 1 g
p-Toluolsulfonsäure versetzt und bis zur Beendigung der Wasserab-
scheidung unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen und Filtration über
5 Kieselgel erhält man das Naphthalinderivat 8.

Beispiel 3

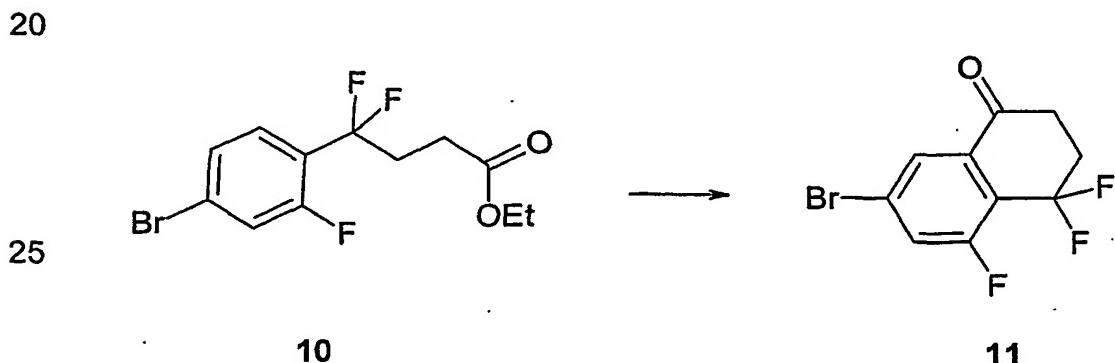


Eine Lösung von 15,0 g (49,5 mmol) des Ketoesters 4 und 8,4 ml (100
mmol) des Dithiols in 150 ml Dichlormethan wird unter Stickstoff mit 30 ml
Bortrifluorid-Diethylether-Komplex versetzt und über Nacht gerührt. Der
Ansatz wird langsam in gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung
gegeben und entsäuert. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie
an Kieselgel erhält man das geschützte Keton 9.

- 35 -



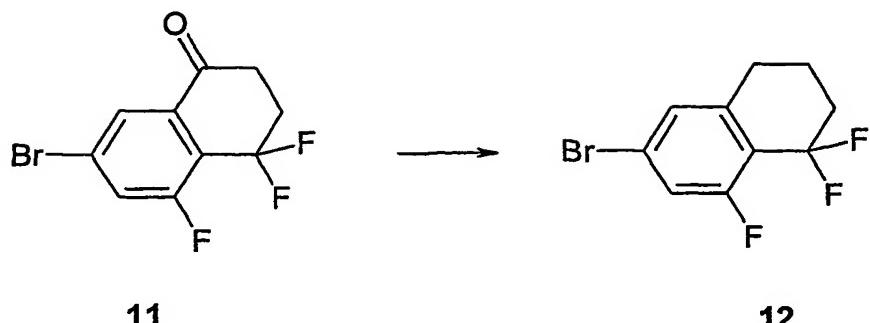
Eine Lösung von 10 g (26,4 mmol) des geschützten Ketons **9** in 60 ml Dichlormethan wird bei –75°C in eine Suspension von 30,2 g (105,2 mmol) 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin in 60 ml Dichlormethan und 120 ml einer 65%igen Lösung von Fluorwasserstoff in Pyridin gegeben. Der Ansatz wird 3 Stunden langsam auf 0°C erwärmt und in 1500 ml einer eisgekühlten 2N Natronlauge gegeben, die mit 120 ml einer 39%igen Natriumhydrogensulfatlösung versetzt worden ist. Der pH wird auf 8 eingestellt und die wässrige Phase mit Methylenechlorid extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man den fluorierten Ester **10**.



30 Der Ringschluss des fluorierten Esters **10** zur Verbindung **11** erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

- 36 -

5



10

Die Reduktion zum Alkan **12** erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

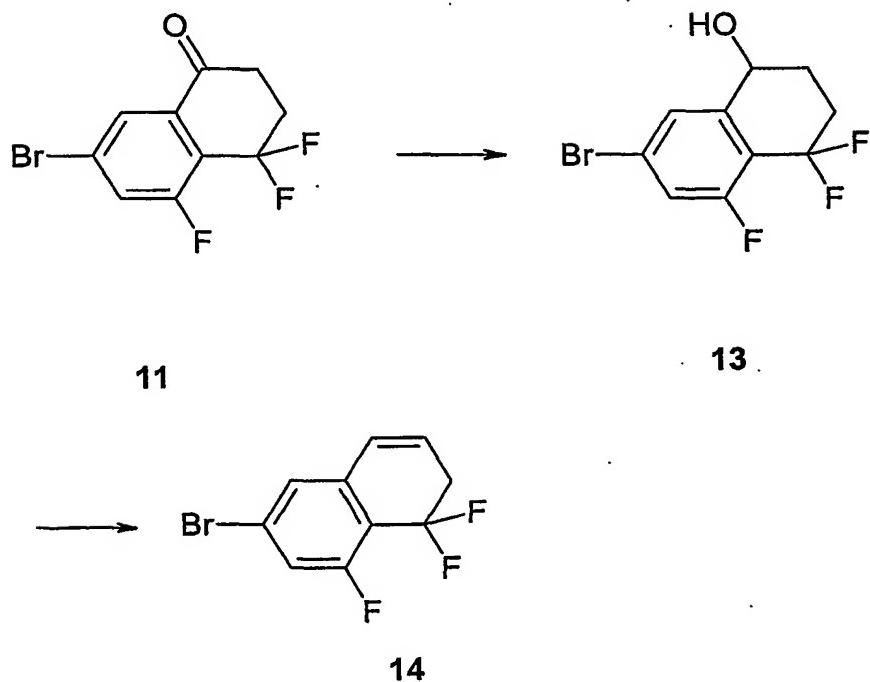
Beispiel 4

20

25

30

35

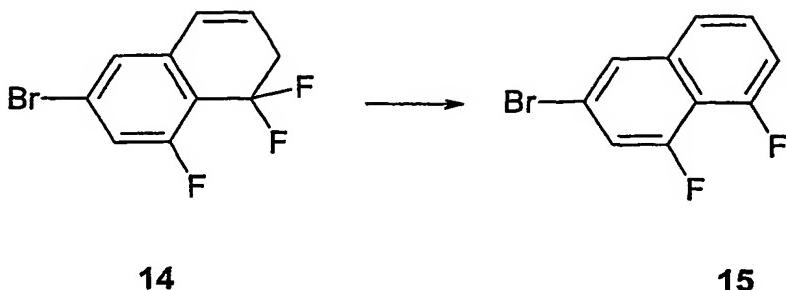


Die Reduktion der Verbindung **11** zum Alkohol **13** und die anschließende Wasserabspaltung zum Dihydronaphthalinderivat **14** erfolgen, wie in Beispiel 2 beschrieben.

- 37 -

Beispiel 5

5



10

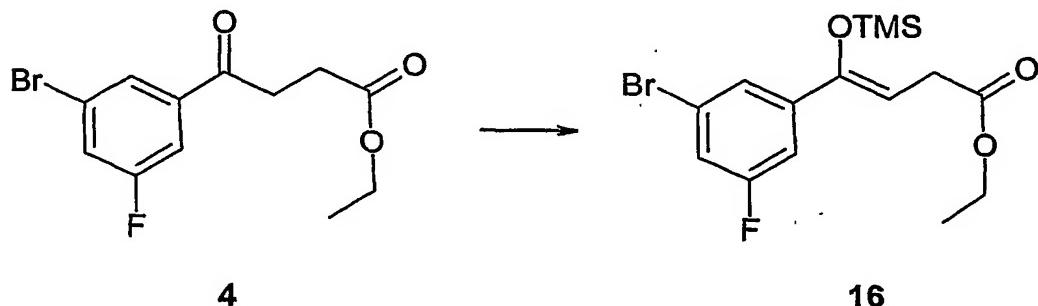
Eine Lösung von 9 g (34,2 mmol) des Dihydronaphthalinderivats 14 in 50 ml THF wird langsam in eine Suspension von 4,5 g (40,1 mmol) Kalium-tert.-butylat in 50 ml THF gegeben und anschließend über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wird mit Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man das Naphthalin 15.

15

Beispiel 6

20

25



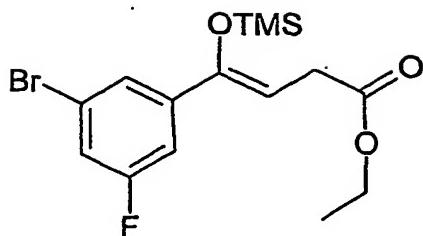
30

Bei -78°C wird eine Lösung von 6,8 g (21,4 mmol) des Ketoesters 4 in 80 ml THF mit 22 ml einer 2M Lithiumdiisopropylamid (LDA)-Lösung versetzt. Nach 1 Stunde werden 2,6 g (24,0 mmol) Chlortrimethylsilan hinzugefügt. Nach dem Auftauen werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand ohne weitere Reinigung in der Folgestufe eingesetzt.

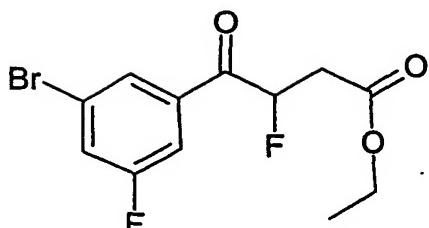
35

- 38 -

5



16

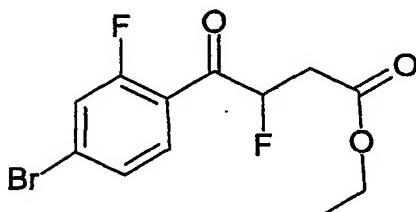


17

10

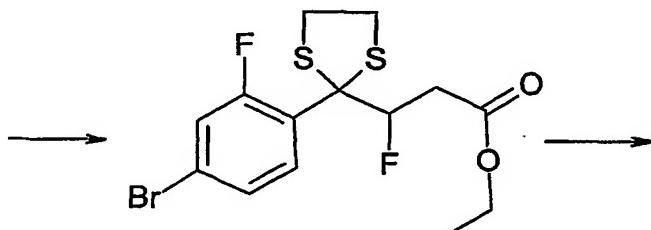
Eine Lösung von 5 g des rohen Enolethers 16 wird mit 4,9 g (19,8 mmol)
N-Fluorpyridinium-triflat versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt.
Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels
Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Man erhält das fluorierte Produkt
17.

15



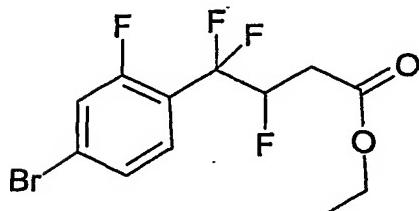
20

17

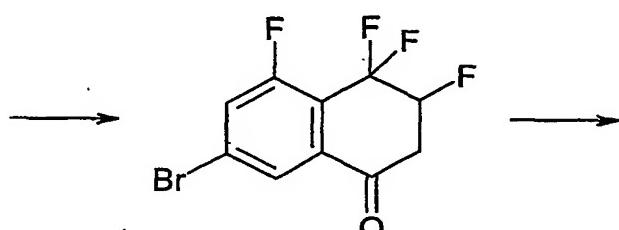


18

25

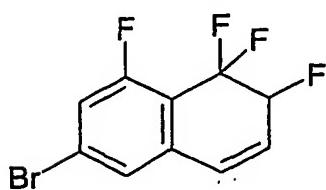


19



20

30



21

35

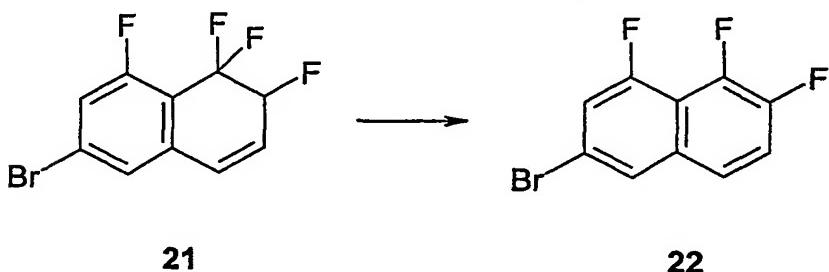
- 39 -

Die Umsetzungen vom fluorierten Produkt 17 bis hin zum
Dihydronaphthalinderivat 21 werden wie in den Beispielen 3 und 4 bereits
beschrieben durchgeführt.

5

Beispiel 7

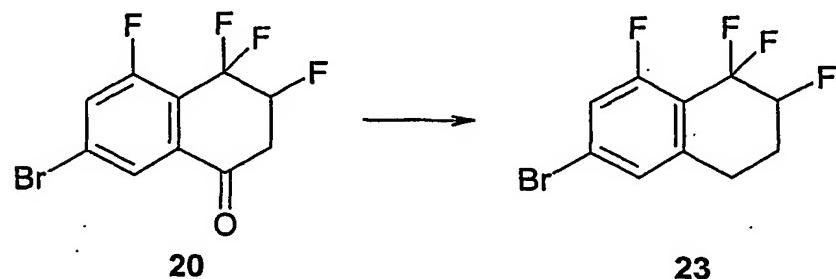
10



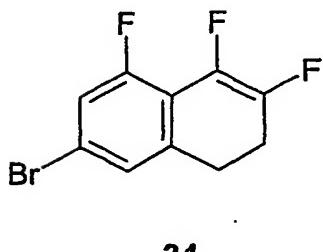
15

Die Umsetzung vom Dihydronaphthalinderivat 21 zum Naphthalinderivat
22 wird wie im Beispiel 5 bereits beschrieben durchgeführt.

20



30

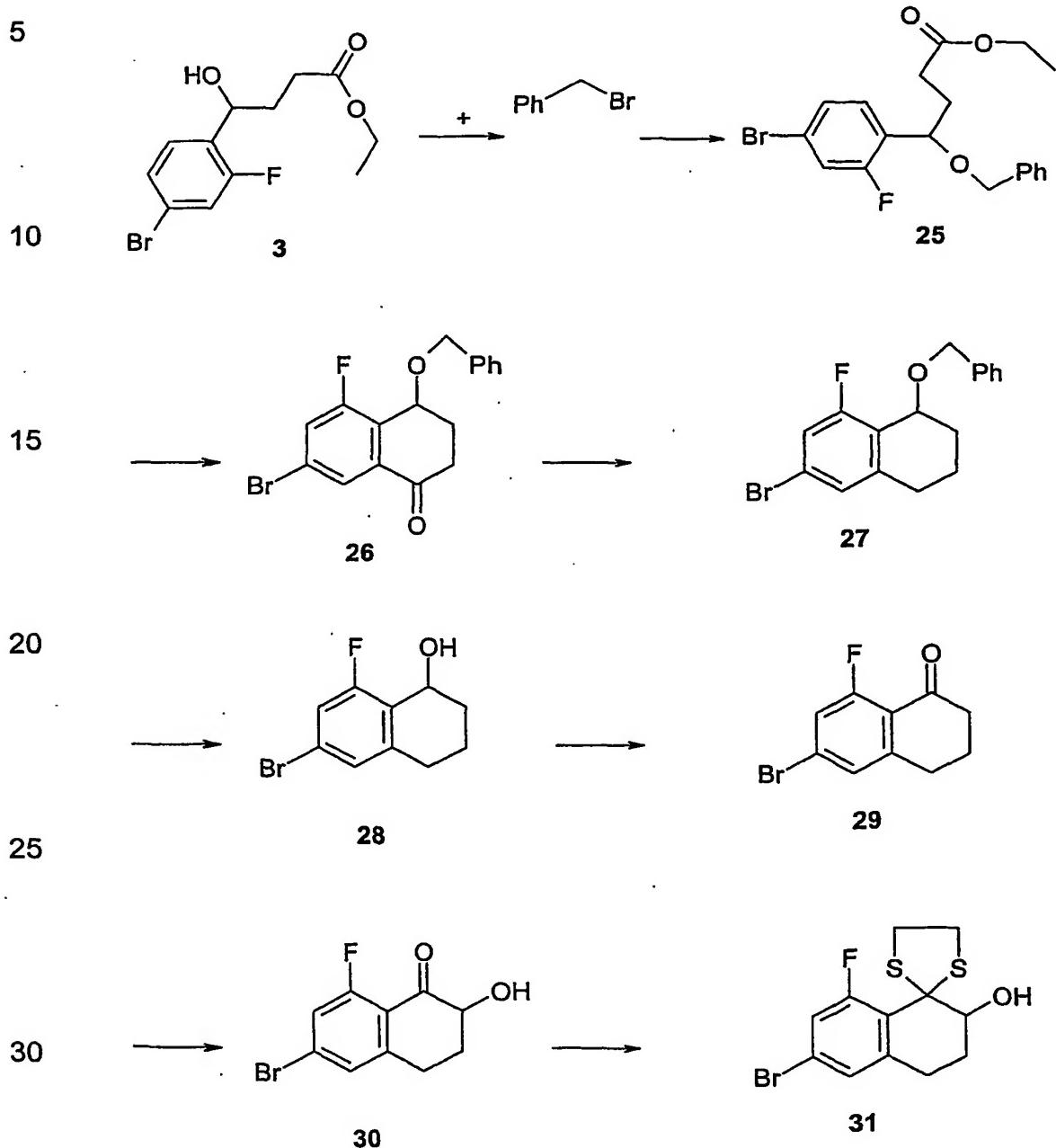


35

- 40 -

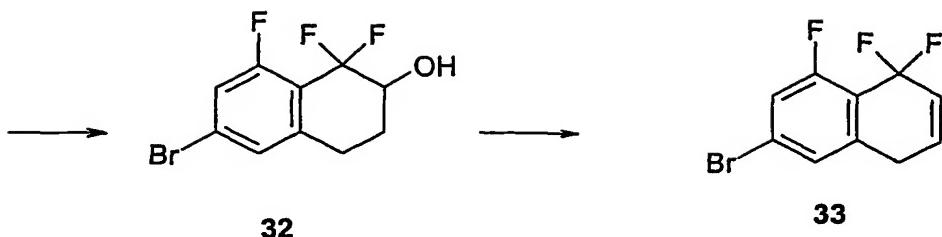
Die Umsetzung von der Verbindung **20** bis zum Dihydronaphthalinderivat **24** wird wie in den Beispielen 4 und 5 bereits beschrieben durchgeführt.

Beispiel 9



- 41 -

5



Der Hydroxyester **3** wird in Dimethylformamid (DMF) bei 120°C vier Stunden in Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Benzylbromid umgesetzt.

10 Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf Eiswasser gegeben und mit tert. Butylmethyl (MTB)-Ether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Kristallisation erhält man den Ester **25**.

Die Umsetzung des Esters **25** zum Keton **26** sowie dessen Reduktion zum Ether **27** erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Der in THF gelöste Ether **27** wird an Palladium/Kohle-Katalysator in Wasserstoffatmosphäre umgesetzt. Nach Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man die Hydroxyverbindung **28**.

20 Die Umsetzung der Hydroxyverbindung **28** zum Keton **29** erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

25 Das Keton **29** wird in Methanol bei 0 bis 20°C vier Stunden mit Jodbenzoldiacetat und KOH umgesetzt. Man erhält das Hydroxyketon **30**.

30 Die Umsetzung des Hydroxyketons **30** zum Dithiolan **31** sowie dessen Umsetzung zur fluorierten Hydroxyverbindung **32** erfolgt, wie in Beispiel 3 beschrieben.

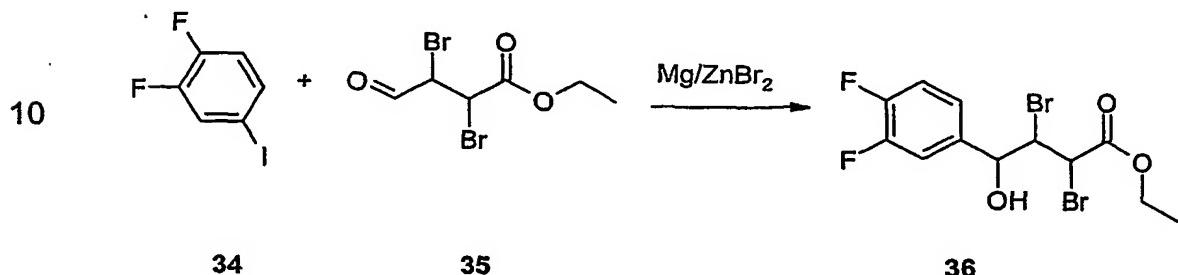
35 Die fluorierte Hydroxyverbindung **32** wird unter Eiskühlung mit Pyridin und POCl₃ gemischt. Anschließend wird Alkohol hinzugegeben. Die

- 42 -

Umsetzung erfolgt vier Stunden bei 60°C. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf Eiswasser gegeben und mit tert. Butylmethyl (MTB)-Ether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Kristallisation erhält man die ungesättigte, fluorierte Verbindung 33.

5

Beispiel 10



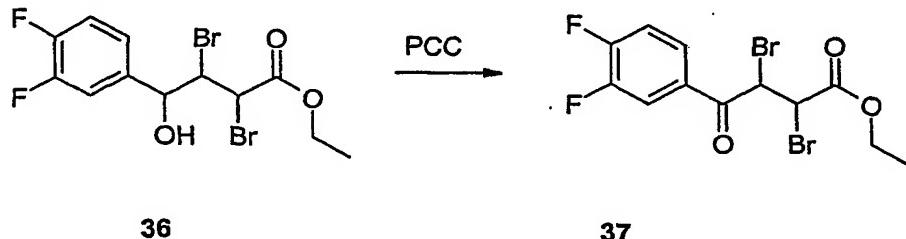
15

Aus 48,0 g (200 mmol) des Aromaten 34, 4,8 g (200 mmol) Magnesium und 200 ml Toluol/THF (4:1) wird die entsprechende Grignard-Verbindung hergestellt. Anschliessend werden 22,5 g (100 mmol) Zinkbromid eingetragen. Nach 1 Stunde werden 57,6 g (200 mmol) des Aldehyds 35 in 50 ml Lösungsmittel zugegeben. Nach weiteren 2 Stunden wird der Ansatz mit Wasser versetzt und mit verd. HCl-Lösung angesäuert. Die wässrige Phase wird dreimal mit MTB-Ether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie erhält man 60,4 g des Esters 36.

20

25

30

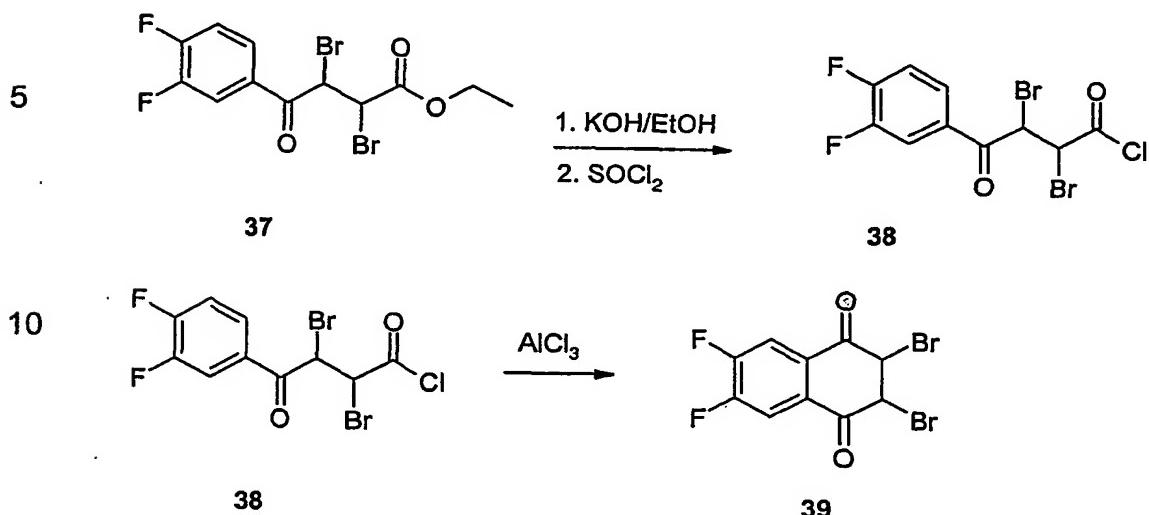


35

Eine Lösung von 50 g (124 mmol) des Esters 36 in 100 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 40,0 g (186 mmol) Pyridiniumchlorochromat (PCC) und 80 g Celite in 300 ml Dichlormethan

- 43 -

gegeben und bis zum vollständigen Umsatz (DC) gerührt. Nach Filtration, Einengen und Chromatographie erhält man 47,1 g des Oxoesters 37.

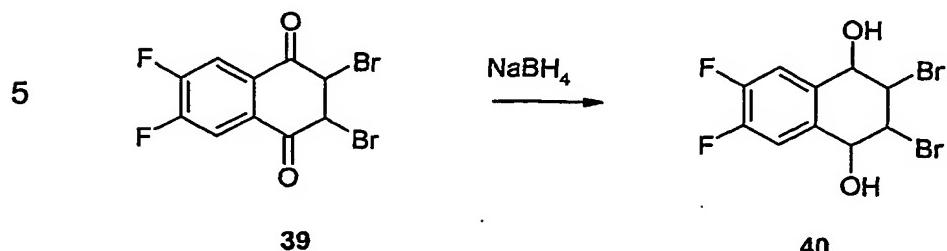


45 g (113 mol) des Esters 37 werden mit einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser und 150 ml Ethanol 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird der Alkohol entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit HCl-Lösung angesäuert. Die wässrige Phase wird dreimal mit MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird mit 20 ml Thionylchlorid versetzt und bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Eine Suspension von 18,0 g (136 mmol) Aluminiumchlorid in 50 ml Dichlormethan wird bei –25°C mit einer Lösung des Säurechlorids 38 in 50 ml Dichlormethan versetzt. Der Ansatz wird bis zum vollständigen Umsatz (DC) bei einer Temperatur unter –12°C gehalten. Anschliessend wird die Reaktion durch vorsichtige Wasserzugabe (50 ml) abgebrochen. Der angefallene Feststoff wird mittels HCl-Lösung in Lösung gebracht. Die wässrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert, die organische

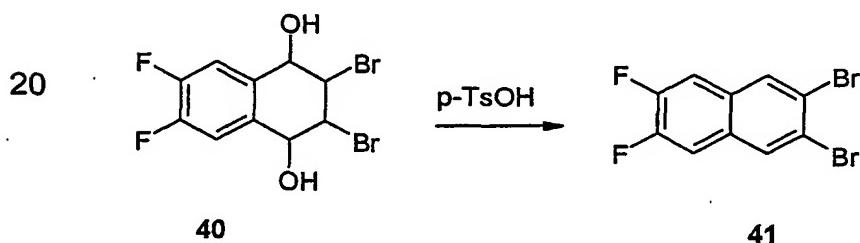
- 44 -

Phase getrocknet und eingeengt. Nach Chromatographie erhält man 30,2 g des Diketons 39.



10 30,0 g (84,8 mmol) des Diketons 39 werden in 150 ml Ethanol gelöst und portionsweise mit 6,3 g (170 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC) wird der Ansatz mit Wasser hydrolysiert, das Ethanol im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Toluol extrahiert. Nach dem Einengen wird das Produkt ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

15



25 Das rohe Diol 40 wird in 200 ml Toluol gelöst, mit 2 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und bis zur Beendigung der Wasserabscheidung unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen und Filtration über Kieselgel erhält man 24,7 g des Naphthalins 41.

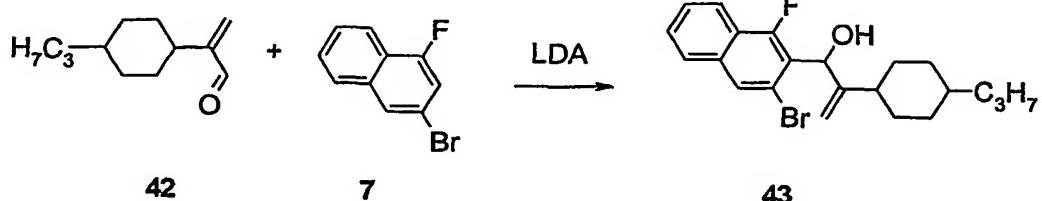
30

- 45 -

B) Herstellung der Cyclopenta[b]naphthalin-Derivate

Beispiel 11

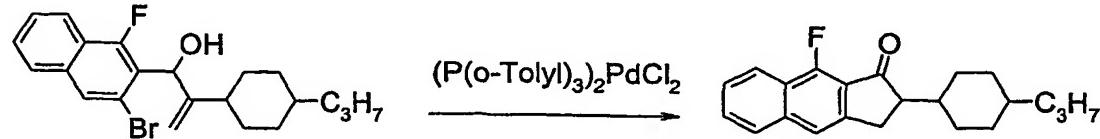
5



10

Bei -75°C werden 27,0 ml einer mit 100 ml THF verdünnten Lösung von 2 N Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF (52,4 mmol) mit einer Lösung von 13,5 g (60,0 mmol) des Bromfluornaphthalins 7 in 10 ml THF versetzt. Nach 2 Stunden bei der tiefen Temperatur werden 8,5 g (47,3 mmol) des Aldehyds 42 in 10 ml THF hinzugefügt. Nach 30 Minuten wird die Kühlung entfernt, und der Ansatz bei 20°C mit 100 ml 1N HCl versetzt. Nach Extraktion der wässrigen Phase, Trocknen der organischen Phase, Einengen und Chromatographie erhält man den Allylalkohol 43.

20



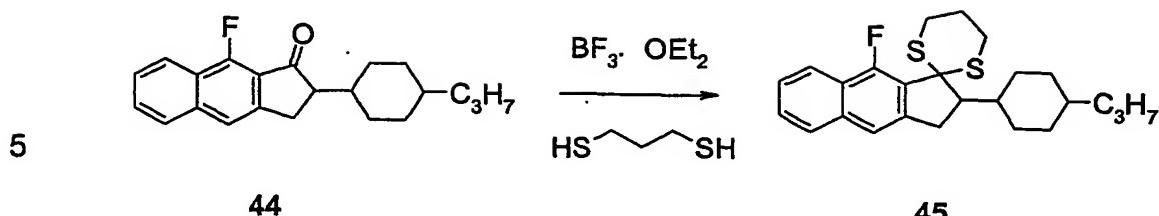
25

35,0 g (86,6 mmol) des Allylalkohols 43, 5,5 g Bis(tri-o-tolylphosphin)palladiumdichlorid und 50 ml Triethylamin werden in 390 ml Acetonitril gelöst und bis zur vollständigen Umsetzung des Allylalkohols auf 90°C erwärmt. Der erkaltete Ansatz wird auf Wasser gegeben. Nach Extraktion, Trocknen, Einengen und Chromatographie erhält man das Keton 44.

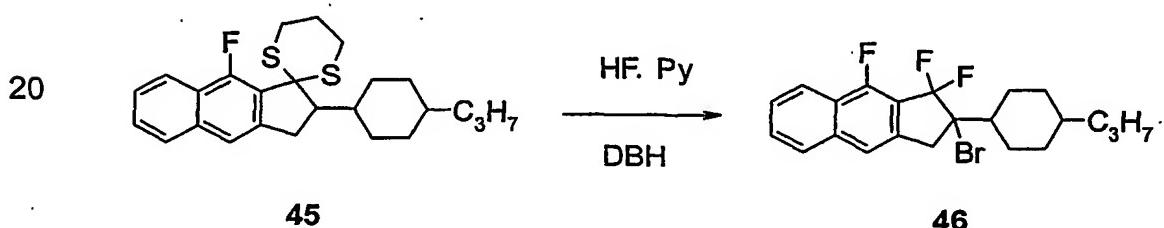
35

- 46 -

Beispiel 12

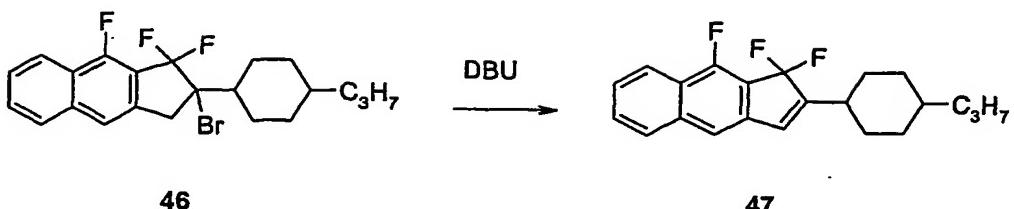


10,0 g (30,8 mmol) des Ketons 44 und 3,2 ml (31,0 mmol) Propandithiol werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei 6 bis 7°C mit 7,0 ml Bortri-fluorid-Diethylether-Komplex versetzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird auf 10 ml gesättigte Natrium-hydrogencarbonat-Lösung gegeben und bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt. Nach Extraktion der wässrigen Phase, Trocknen der organischen Phase, Einengen und Filtration über Kieselgel wird der erhaltene Rückstand ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.



10,0 g des rohen Thioketals 45 gelöst in 30 ml Dichlormethan werden langsam bei -75°C in ein Gemisch aus 28,6 g (100 mmol) 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBH), 80 ml einer 65 %igen Lösung von Fluorwasserstoff in Pyridin und 50 ml Dichlormethan gegeben. Anschließend wird der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in eisgekühlte Hydrogensulfit-Lösung gegeben und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Natronlauge entsäuert. Nach Extraktion, Trocknen, Einengen, erneutem Waschen mit Wasser, Chromatographie und Kristallisation aus Hexan erhält man das Cyclopenta[b]naphthalinderivat 46.

- 47 -



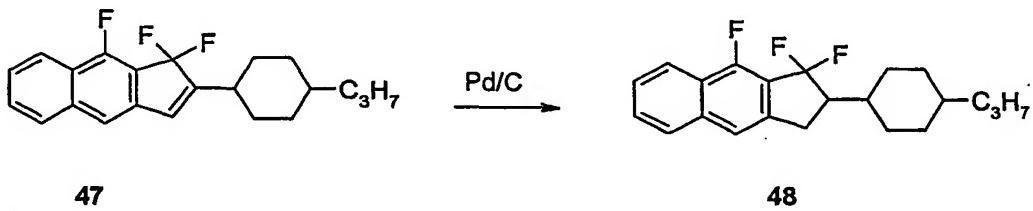
5

6,0 g (14,1 mmol) des Cyclopenta[b]naphthalinderivats 46 werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, mit 2,4 ml (16,0 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, bis das Edukt vollständig umgesetzt ist. Der Ansatz wird mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, eingeengt und chromatographiert. Es wird das Cyclopenta[b]naphthalinderivat 47 isoliert.

10

Beispiel 13

15



20

4,0 g (11,6 mmol) des Cyclopenta[b]naphthalinderivats 47 werden in 50 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur und Normaldruck am Palladiumkatalysator hydriert. Nach Einengen, Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation erhält man das Cyclopenta[b]naphthalinderivat 48.

25

Die Δn - und $\Delta \epsilon$ -Werte der erfindungsgemäßen Verbindung wurden durch Extrapolation aus flüssigkristallinen Mischungen erhalten, die zu 5 % aus der erfindungsgemäßen Verbindung und zu 95 % aus einer der beiden kommerziell erhältlichen Flüssigkristallmischungen ZLI 4792 bzw. ZLI 2857 (Fa. Merck, Darmstadt) bestanden.

30

Δn : 0,1418 (ZLI 4792, 589 nm, 20°C)

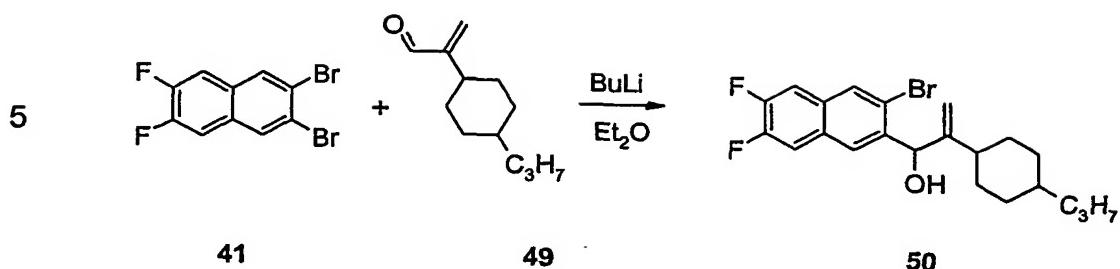
35

$\Delta \epsilon$: -4,9 (ZLI 2857, 1kHz, 20°C)

Klärpunkt: 158,6°C (ZLI 4792)

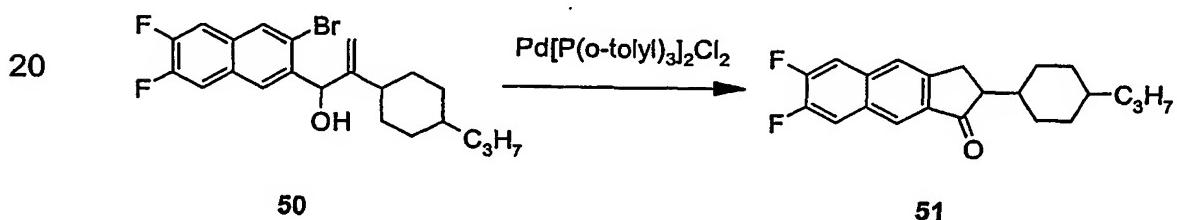
- 48 -

Beispiel 14



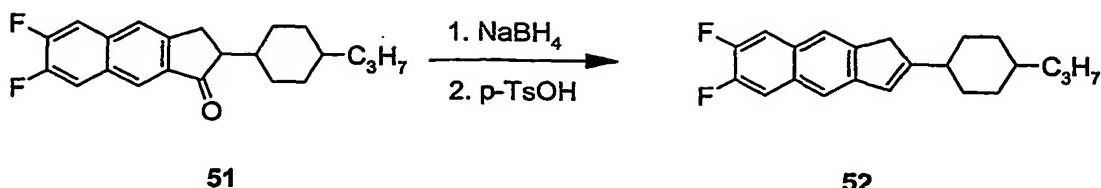
- 10 Eine Lösung von 20,0 g (62,1 mmol) des Naphthalins 41 in 100 ml Diethylether wird bei -75°C mit 38,0 ml einer *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt und 1 Stunde gerührt. Anschliessend werden 11,2 g (62,1 mmol) des Aldehyds 49 in 50 ml Diethylether hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der Ansatz wird mit Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert, die organische Phase getrocknet und eingeengt. Nach Chromatographie erhält man 21,2 g des Allylalkohols 50.

15



- 25 20,0 g (47,2 mmol) des Allylalkohols **50** werden in 175 ml Acetonitril und
25 ml Triethylamin gelöst, mit 2,5 g Bis-tri-*o*-tolylphosphinpalladium(II)-chlorid versetzt und bis zum Verschwinden des Ausgangsmaterials (HPLC) auf 90°C erwärmt. Anschliessend wird der Ansatz auf gesättigte Natrium-chloridlösung gegeben. Nach Extraktion mit MTB-Ether, Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man 10,5 g des Ketons **51**.

- 49 -



5 10,0 g (29,2 mmol) des Ketons **51** werden in 75 ml Ethanol gelöst und portionsweise mit 3,2 g (86 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC) wird der Ansatz mit Wasser hydrolysiert, das Ethanol im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Toluol extrahiert. Nach dem Einengen wird das Produkt ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt. Der rohe Alkohol wird in 100 ml Toluol gelöst, mit 1 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und bis zur Beendigung der Wasserabscheidung unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen und Filtration über Kieselgel erhält man 8,5 g des Naphthalins **52**.

10

15

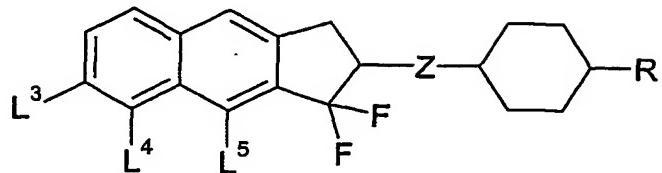
20 8,0 g (25,5 mmol) des Naphthalins **52** werden in 50 ml THF gelöst und am Palladiumkatalysator hydriert. Nach Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man 7,9 g der hydrierten Substanz **53**.

25 In Analogie zu den Beispielen 1 bis 14 oder in Analogie zu bekannten Syntheseschritten werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

30

35

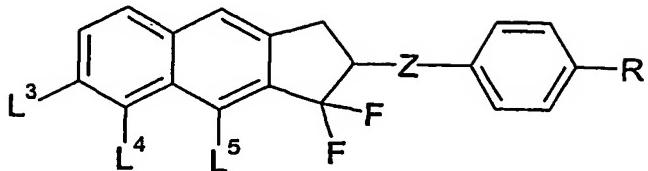
- 50 -

Beispiele 15 bis 29

Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	Z	R
15	H	H	F	Bd.	CH ₃
16	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
17	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
18	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
19	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
20	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
21	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₅ H ₁₁
22	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
23	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
24	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
25	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
26	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
27	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉
28	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
29	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₅ H ₁₁

Bd. = Einfachbindung

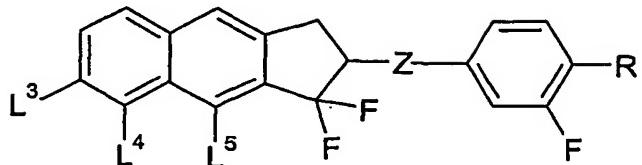
- 51 -

Beispiele 30 bis 53

Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	Z	R
30	H	H	F	Bd.	CH ₃
31	H	H	F	Bd.	C ₃ H ₇
32	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
33	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
34	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
35	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
36	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
37	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₅ H ₁₁
38	H	H	F	-CF ₂ O-	CH ₃
39	H	H	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
40	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₂ H ₅
41	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
42	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
43	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₄ H ₉
44	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
45	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₅ H ₁₁
46	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
47	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
48	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
49	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
50	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
51	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉
52	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
53	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₅ H ₁₁

Bd. = Einfachbindung

- 52 -

Beispiele 54 bis 77

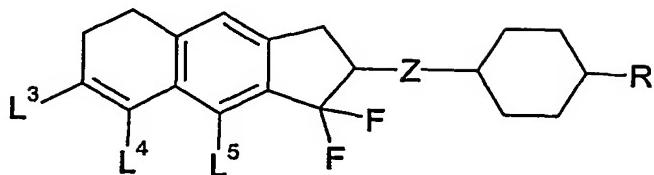
	Beispiel	L³	L⁴	L⁵	Z	R
5	54	H	H	F	Bd.	CH ₃
10	55	H	H	F	Bd.	C ₃ H ₇
15	56	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
20	57	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
25	58	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
30	59	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
35	60	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
	61	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₅ H ₁₁
	62	H	H	F	-CF ₂ O-	CH ₃
	63	H	H	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
	64	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₂ H ₅
	65	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
	66	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
	67	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₄ H ₉
	68	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
	69	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₅ H ₁₁
	70	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
	71	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	72	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
	73	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	74	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	75	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉
	76	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	77	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₅ H ₁₁

Bd. = Einfachbindung

- 53 -

Beispiele 78 bis 93

5



10

15

20

25

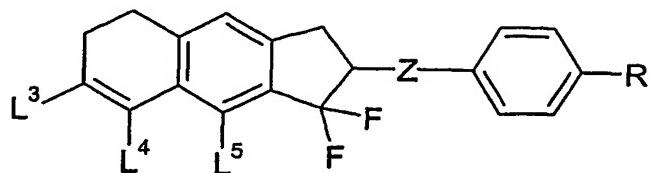
Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	Z	R
78	H	H	F	Bd.	CH ₃
79	H	H	F	Bd.	C ₃ H ₇
80	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
81	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
82	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
83	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
84	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
85	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₅ H ₁₁
86	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
87	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
88	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
89	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
90	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
91	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉
92	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
93	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₅ H ₁₁

Bd. = Einfachbindung

30

35

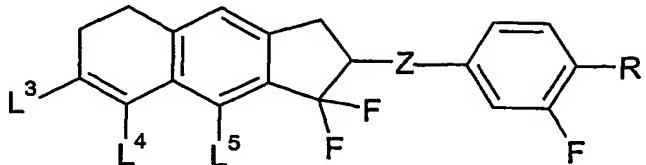
- 54 -

Beispiele 94 bis 117

Beispiel	L^3	L^4	L^5	Z	R
94	H	H	F	Bd.	CH_3
95	H	H	F	Bd.	C_3H_7
96	H	F	F	Bd.	C_2H_5
97	H	F	F	Bd.	C_3H_7
98	F	F	F	Bd.	C_3H_7
99	F	F	F	Bd.	C_4H_9
100	OC_2H_5	F	F	Bd.	C_3H_7
101	OC_2H_5	F	F	Bd.	C_5H_{11}
102	H	H	F	$-CF_2O-$	CH_3
103	H	H	F	$-CF_2O-$	C_3H_7
104	H	F	F	$-CF_2O-$	C_2H_5
105	H	F	F	$-CF_2O-$	C_3H_7
106	F	F	F	$-CF_2O-$	C_3H_7
107	F	F	F	$-CF_2O-$	C_4H_9
108	OC_2H_5	F	F	$-CF_2O-$	C_3H_7
109	OC_2H_5	F	F	$-CF_2O-$	C_5H_{11}
110	H	H	F	$-CF_2CF_2-$	CH_3
111	H	H	F	$-CF_2CF_2-$	C_3H_7
112	H	F	F	$-CF_2CF_2-$	C_2H_5
113	H	F	F	$-CF_2CF_2-$	C_3H_7
114	F	F	F	$-CF_2CF_2-$	C_3H_7
115	F	F	F	$-CF_2CF_2-$	C_4H_9
116	OC_2H_5	F	F	$-CF_2CF_2-$	C_3H_7
117	OC_2H_5	F	F	$-CF_2CF_2-$	C_5H_{11}

Bd. = Einfachbindung

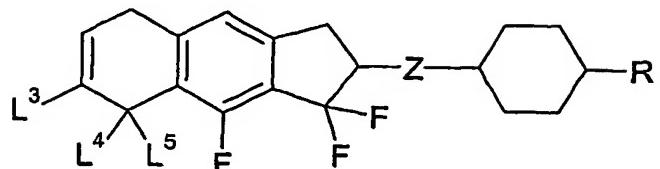
- 55 -

Beispiele 118 bis 141

Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	Z	R
118	H	H	F	Bd.	CH ₃
119	H	H	F	Bd.	C ₃ H ₇
120	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
121	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
122	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
123	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
124	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
125	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₅ H ₁₁
126	H	H	F	-CF ₂ O-	CH ₃
127	H	H	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
128	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₂ H ₅
129	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
130	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
131	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₄ H ₉
132	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
133	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₅ H ₁₁
134	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
135	H	H	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
136	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
137	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
138	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
139	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉
140	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
141	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₅ H ₁₁

Bd. = Einfachbindung

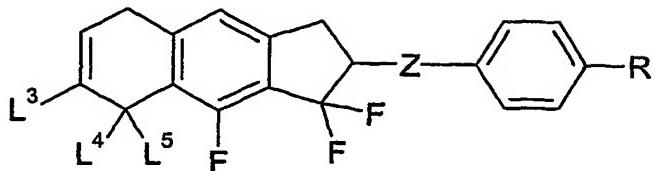
- 56 -

Beispiele 142 bis 157

	Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	Z	R
10	142	H	H	H	Bd.	CH ₃
	143	H	H	H	Bd.	C ₃ H ₇
	144	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
	145	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
15	146	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
	147	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
	148	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
	149	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₅ H ₁₁
20	150	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
	151	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	152	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
	153	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	154	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
25	155	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉
	156	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	157	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₅ H ₁₁

Bd. = Einfachbindung

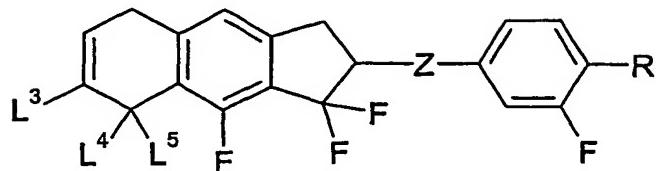
- 57 -

Beispiele 158 bis 181

	Beispiel	L³	L⁴	L⁵	Z	R
10	158	H	H	H	Bd.	CH ₃
15	159	H	H	H	Bd.	C ₃ H ₇
20	160	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
25	161	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
30	162	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
35	163	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
	164	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
	165	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₅ H ₁₁
	166	H	H	H	-CF ₂ O-	CH ₃
	167	H	H	H	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
	168	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₂ H ₅
	169	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
	170	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
	171	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₄ H ₉
	172	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
	173	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₅ H ₁₁
	174	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
	175	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	176	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
	177	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	178	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	179	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉
	180	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
	181	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₅ H ₁₁

Bd. = Einfachbindung

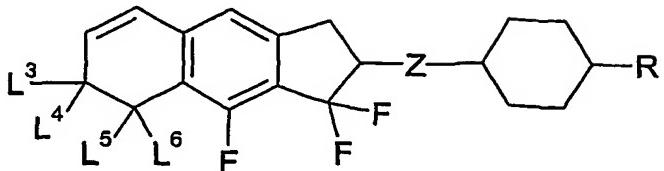
- 58 -

Beispiele 182 bis 205

Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	Z	R
182	H	H	H	Bd.	CH ₃
183	H	H	H	Bd.	C ₃ H ₇
184	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
185	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
186	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
187	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
188	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
189	OC ₂ H ₅	F	F	Bd.	C ₅ H ₁₁
190	H	H	H	-CF ₂ O-	CH ₃
191	H	H	H	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
192	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₂ H ₅
193	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
194	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
195	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₄ H ₉
196	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
197	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ O-	C ₅ H ₁₁
198	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
199	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
200	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
201	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
202	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
203	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉
204	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
205	OC ₂ H ₅	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₅ H ₁₁

Bd. = Einfachbindung

- 59 -

Beispiele 206 bis 217

Beispiel	L³	L⁴	L⁵	L⁶	Z	R
206	H	H	H	H	Bd.	CH ₃
207	H	H	H	H	Bd.	C ₃ H ₇
208	H	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
209	H	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
210	F	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
211	F	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
212	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
213	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
214	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
215	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
216	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
217	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉

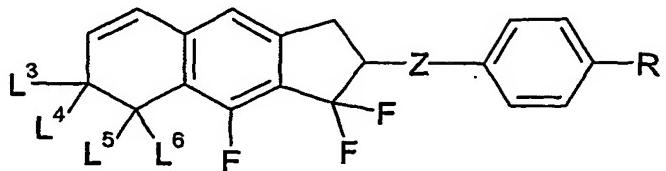
Bd. = Einfachbindung

25

30

35

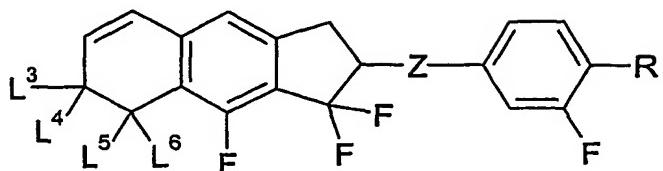
- 60 -

Beispiele 218 bis 235

Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	Z	R
218	H	H	H	H	Bd.	CH ₃
219	H	H	H	H	Bd.	C ₃ H ₇
220	H	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
221	H	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
222	F	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
223	F	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
224	H	H	H	H	-CF ₂ O-	CH ₃
225	H	H	H	H	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
226	H	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₂ H ₅
227	H	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
228	F	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
229	F	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₄ H ₉
230	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
231	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
232	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
233	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
234	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
235	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉

Bd. = Einfachbindung

- 61 -

Beispiele 236 bis 253

5

10

15

20

25

Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	Z	R
236	H	H	H	H	Bd.	CH ₃
237	H	H	H	H	Bd.	C ₃ H ₇
238	H	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
239	H	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
240	F	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
241	F	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
242	H	H	H	H	-CF ₂ O-	CH ₃
243	H	H	H	H	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
244	H	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₂ H ₅
245	H	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
246	F	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
247	F	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₄ H ₉
248	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
249	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
250	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
251	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
252	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
253	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉

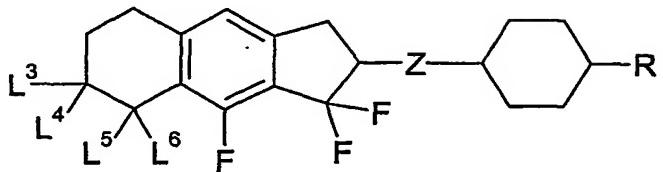
Bd. = Einfachbindung

30

35

- 62 -

Beispiele 254 bis 265



5

10

15

20

Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	Z	R
254	H	H	H	H	Bd.	CH ₃
255	H	H	H	H	Bd.	C ₃ H ₇
256	H	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
257	H	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
258	F	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
259	F	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
260	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
261	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
262	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
263	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
264	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
265	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉

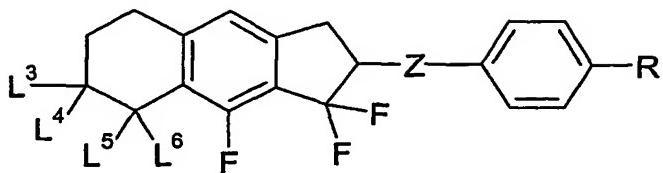
Bd. = Einfachbindung

25

30

35

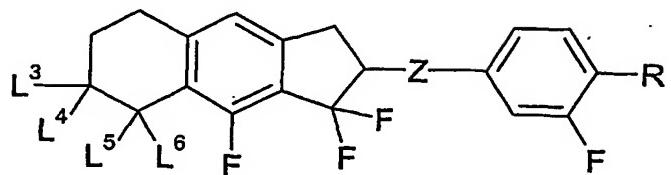
- 63 -

Beispiele 266 bis 283

Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	Z	R
266	H	H	H	H	Bd.	CH ₃
267	H	H	H	H	Bd.	C ₃ H ₇
268	H	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
269	H	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
270	F	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
271	F	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
272	H	H	H	H	-CF ₂ O-	CH ₃
273	H	H	H	H	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
274	H	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₂ H ₅
275	H	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
276	F	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
277	F	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₄ H ₉
278	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
279	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
280	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
281	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
282	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
283	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉

Bd. = Einfachbindung

- 64 -

Beispiele 284 bis 301

Beispiel	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	Z	R
284	H	H	H	H	Bd.	CH ₃
285	H	H	H	H	Bd.	C ₃ H ₇
286	H	H	F	F	Bd.	C ₂ H ₅
287	H	H	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
288	F	F	F	F	Bd.	C ₃ H ₇
289	F	F	F	F	Bd.	C ₄ H ₉
290	H	H	H	H	-CF ₂ O-	CH ₃
291	H	H	H	H	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
292	H	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₂ H ₅
293	H	H	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
294	F	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₃ H ₇
295	F	F	F	F	-CF ₂ O-	C ₄ H ₉
296	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	CH ₃
297	H	H	H	H	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
298	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₂ H ₅
299	H	H	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
300	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₃ H ₇
301	F	F	F	F	-CF ₂ CF ₂ -	C ₄ H ₉

Bd. = Einfachbindung

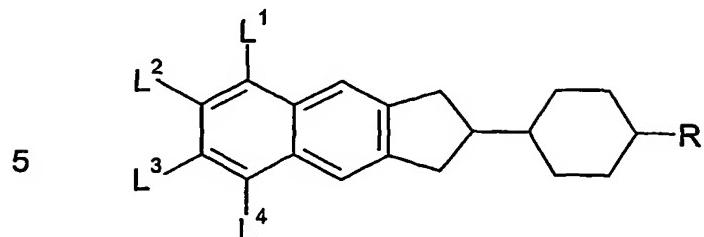
- 65 -

Tabelle 1

$\Delta\epsilon$ - und Δn -Werte für Substanzen einzelner Beispiele

Beispiel Nr.	$\Delta\epsilon$	Δn
17	-6,3	0,143
18	-8,0	0,143
20	-7,3	0,166
79	-3,9	0,127
81	-9,1	0,117
82	-10,2	0,121
143	-3,3	0,091
145	-11,8	0,081
146	-9,2	0,081
207	-2,2	0,128
209	-9,6	0,115
210	-6,9	0,106
255	-3,0	0,095
257	-10,3	0,079
258	-7,9	0,079

- 66 -

Beispiele 302 bis 337

	Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
10	302	H	F	H	H	CH ₃
	303	H	F	H	H	C ₃ H ₇
	304	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
	305	H	F	F	H	C ₂ H ₅
15	306	H	F	F	H	C ₃ H ₇
	307	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
	308	F	F	F	F	CH ₃
	309	F	F	F	F	C ₃ H ₇
	310	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
20	311	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
	312	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	313	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
	314	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
25	315	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	316	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
	317	H	CN	H	H	C ₂ H ₅
	318	H	CN	H	H	C ₃ H ₇
	319	H	CN	H	H	C ₆ H ₁₃
30	320	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
	321	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
	322	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
	323	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
35	324	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇

- 67 -

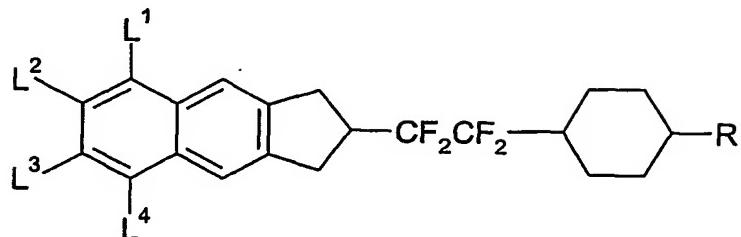
	Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
	325	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
5	326	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
	327	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇
	328	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
	329	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
10	330	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
	331	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
	332	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
	333	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
	334	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃
	335	H	CN	CN	H	C ₂ H ₅
	336	H	CN	CN	H	C ₃ H ₇
15	337	H	CN	CN	H	C ₆ H ₁₃

Tabelle 2

Δε- und Δn-Werte für Substanzen einzelner Beispiele

	Beispiel Nr.	Δε	Δn
	306	12,9	0,179
20	309	17,0	0,158
	312	12,7	0,160
	321	23,2	0,159
25	324	12,4	0,172
	327	31,4	0,159
30	330	19,7	0,143
	333	17,4	0,158

- 68 -

Beispiele 338 bis 367

	Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
10	338	H	F	H	H	CH ₃
	339	H	F	H	H	C ₃ H ₇
	340	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
	341	H	F	F	H	C ₂ H ₅
15	342	H	F	F	H	C ₃ H ₇
	343	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
	344	F	F	F	F	CH ₃
	345	F	F	F	F	C ₃ H ₇
	346	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
20	347	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
	348	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	349	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
	350	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
25	351	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	352	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
	353	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
	354	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
	355	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
30	356	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
	357	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
	358	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
	359	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
35	360	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇

- 69 -

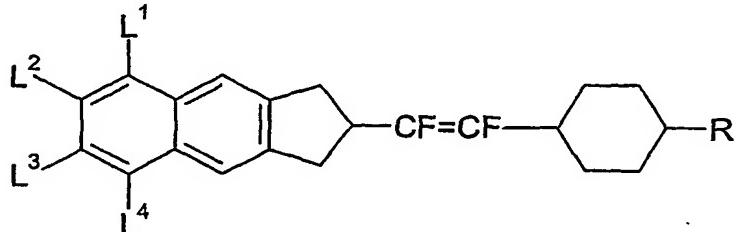
Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
361	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
362	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
363	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
364	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
365	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
366	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
367	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

5

10

Beispiele 368 bis 397

15



Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
368	H	F	H	H	CH ₃
369	H	F	H	H	C ₃ H ₇
370	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
371	H	F	F	H	C ₂ H ₅
372	H	F	F	H	C ₃ H ₇
373	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
374	F	F	F	F	CH ₃
375	F	F	F	F	C ₃ H ₇
376	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
377	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
378	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
379	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
380	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
381	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇

25

30

35

- 70 -

Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
382	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
383	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
384	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
385	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
386	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
387	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
388	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
389	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
390	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇
391	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
392	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
393	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
394	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
395	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
396	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
397	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

5

10

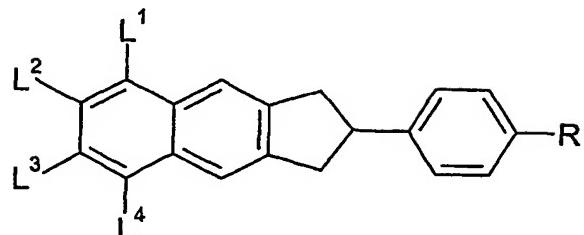
15

20

25

30

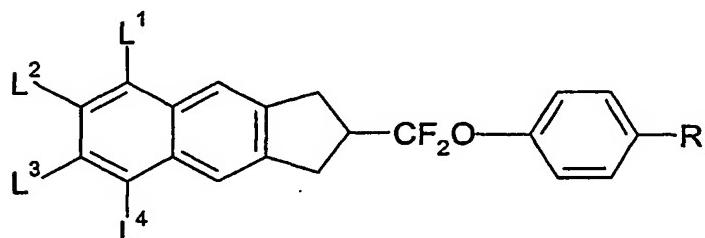
35

Beispiele 398 bis 427

	Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
10	398	H	F	H	H	CH ₃
	399	H	F	H	H	C ₃ H ₇
	400	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
	401	H	F	F	H	C ₂ H ₅
15	402	H	F	F	H	C ₃ H ₇
	403	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
	404	F	F	F	F	CH ₃
	405	F	F	F	F	C ₃ H ₇
	406	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
20	407	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
	408	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	409	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
	410	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
25	411	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	412	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
	413	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
	414	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
	415	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
30	416	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
	417	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
	418	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
	419	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
35	420	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇

- 72 -

Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
421	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
422	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
423	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
424	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
425	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
426	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
427	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

10 Beispiele 428 bis 457

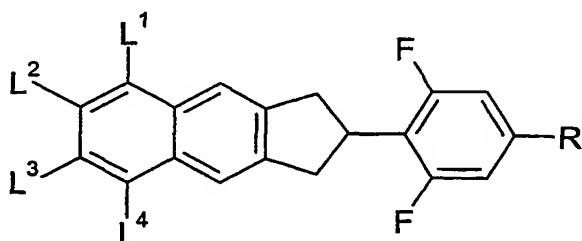
Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
428	H	F	H	H	CH ₃
429	H	F	H	H	C ₃ H ₇
430	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
431	H	F	F	H	C ₂ H ₅
432	H	F	F	H	C ₃ H ₇
433	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
434	F	F	F	F	CH ₃
435	F	F	F	F	C ₃ H ₇
436	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
437	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
438	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
439	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
440	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
441	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇

35

- 73 -

Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
442	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
443	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
444	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
445	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
446	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
447	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
448	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
449	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
450	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇
451	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
452	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
453	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
454	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
455	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
456	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
457	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

Beispiele 458 bis 487

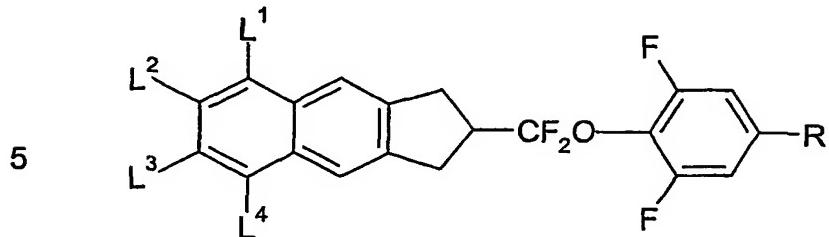


Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
458	H	F	H	H	CH ₃
459	H	F	H	H	C ₃ H ₇
460	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
461	H	F	F	H	C ₂ H ₅
462	H	F	F	H	C ₃ H ₇

- 74 -

Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R	
463	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃	
464	F	F	F	F	CH ₃	
465	F	F	F	F	C ₃ H ₇	
5	466	F	F	F	C ₅ H ₁₁	
467	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅	
468	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇	
10	469	H	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃	
470	H	OCF ₃	H	H	CH ₃	
471	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇	
15	472	H	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁	
473	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅	
474	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇	
475	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃	
20	476	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
477	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇	
478	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁	
479	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅	
480	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇	
481	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃	
25	482	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
483	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇	
484	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁	
485	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅	
486	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇	
487	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃	

- 75 -

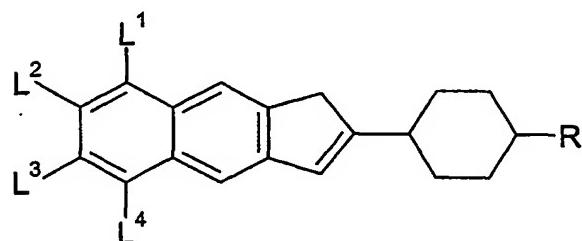
Beispiele 488 bis 517

	Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
10	488	H	F	H	H	CH ₃
	489	H	F	H	H	C ₃ H ₇
	490	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
	491	H	F	F	H	C ₂ H ₅
15	492	H	F	F	H	C ₃ H ₇
	493	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
	494	F	F	F	F	CH ₃
	495	F	F	F	F	C ₃ H ₇
	496	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
20	497	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
	498	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	499	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
	500	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
25	501	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	502	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
	503	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
	504	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
	505	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
30	506	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
	507	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
	508	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
	509	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
35	510	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇

- 76 -

Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
511	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
512	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
513	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
514	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
515	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
516	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
517	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

10

Beispiele 518 bis 547

20

Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
518	H	F	H	H	CH ₃
519	H	F	H	H	C ₃ H ₇
520	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
521	H	F	F	H	C ₂ H ₅
522	H	F	F	H	C ₃ H ₇
523	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
524	F	F	F	F	CH ₃
525	F	F	F	F	C ₃ H ₇
526	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
527	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
528	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
529	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
530	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
531	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇

30

35

- 77 -

Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
532	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
533	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
534	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
535	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
536	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
537	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
538	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
539	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
540	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇
541	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
542	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
543	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
544	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
545	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
546	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
547	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

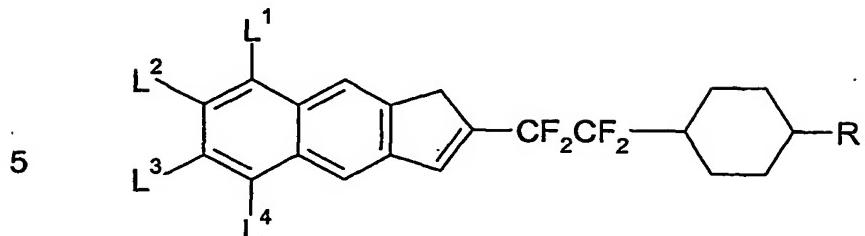
20

25

30

35

- 78 -

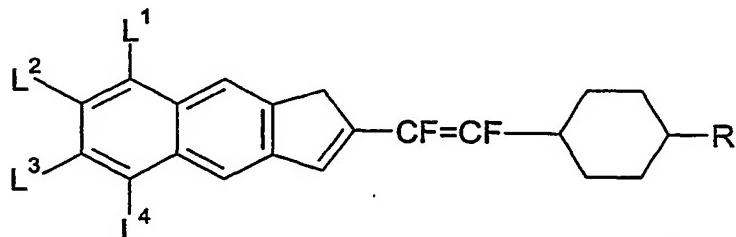
Beispiele 548 bis 577

	Beispiel	L^1	L^2	L^3	L^4	R
10	548	H	F	H	H	CH_3
	549	H	F	H	H	C_3H_7
	550	H	F	H	H	C_5H_{11}
	551	H	F	F	H	C_2H_5
15	552	H	F	F	H	C_3H_7
	553	H	F	F	H	C_6H_{13}
	554	F	F	F	F	CH_3
	555	F	F	F	F	C_3H_7
	556	F	F	F	F	C_5H_{11}
20	557	H	CF_3	H	H	C_2H_5
	558	H	CF_3	H	H	C_3H_7
	559	H	CF_3	H	H	C_6H_{13}
	560	H	OCF_3	H	H	CH_3
25	561	H	OCF_3	H	H	C_3H_7
	562	H	OCF_3	H	H	C_5H_{11}
	563	H	CF_3	F	H	C_2H_5
	564	H	CF_3	F	H	C_3H_7
	565	H	CF_3	F	H	C_6H_{13}
30	566	H	OCF_3	F	H	CH_3
	567	H	OCF_3	F	H	C_3H_7
	568	H	OCF_3	F	H	C_5H_{11}
	569	H	CF_3	CF_3	H	C_2H_5
35	570	H	CF_3	CF_3	H	C_3H_7

- 79 -

Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
571	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
572	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
573	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
574	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
575	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
576	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
577	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

10

Beispiele 578 bis 607

20

Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
578	H	F	H	H	CH ₃
579	H	F	H	H	C ₃ H ₇
580	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
581	H	F	F	H	C ₂ H ₅
582	H	F	F	H	C ₃ H ₇
583	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
584	F	F	F	F	CH ₃
585	F	F	F	F	C ₃ H ₇
586	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
587	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
588	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
589	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
590	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
591	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇

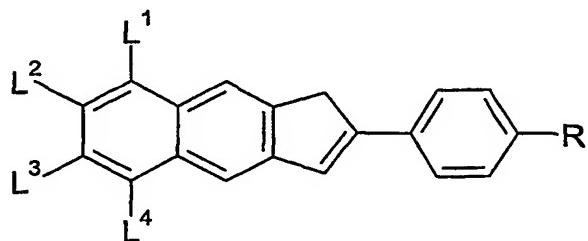
30

35

- 80 -

Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
592	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
593	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
594	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
595	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
596	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
597	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
598	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
599	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
600	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇
601	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
602	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
603	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
604	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
605	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
606	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
607	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

20

Beispiele 608 bis 637

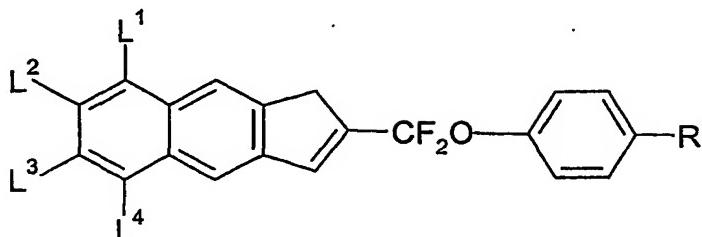
30

Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
608	H	F	H	H	CH ₃
609	H	F	H	H	C ₃ H ₇
610	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
611	H	F	F	H	C ₂ H ₅
612	H	F	F	H	C ₃ H ₇

35

- 81 -

	Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
	613	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
5	614	F	F	F	F	CH ₃
	615	F	F	F	F	C ₃ H ₇
	616	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
10	617	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
	618	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	619	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
	620	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
15	621	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇
	622	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
	623	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
	624	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
20	625	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
	626	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
	627	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
	628	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
25	629	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
	630	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇
	631	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
	632	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
	633	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
30	634	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
	635	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
	636	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
	637	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

Beispiele 638 bis 667

Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
638	H	F	H	H	CH ₃
639	H	F	H	H	C ₃ H ₇
640	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
641	H	F	F	H	C ₂ H ₅
642	H	F	F	H	C ₃ H ₇
643	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
644	F	F	F	F	CH ₃
645	F	F	F	F	C ₃ H ₇
646	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
647	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
648	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
649	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
650	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
651	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇
652	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
653	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
654	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
655	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
656	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
657	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
658	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
659	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
660	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇

- 83 -

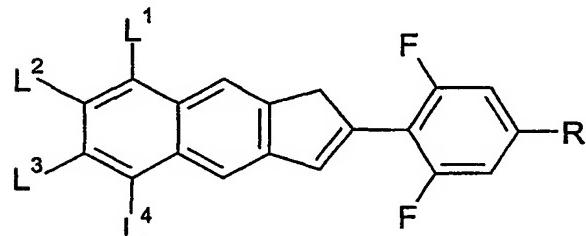
5

Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
661	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
662	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
663	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
664	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
665	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
666	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
667	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

10

Beispiele 668 bis 697

15



20

25

30

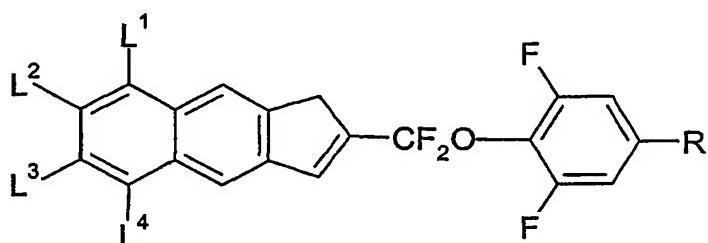
35

Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
668	H	F	H	H	CH ₃
669	H	F	H	H	C ₃ H ₇
670	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
671	H	F	F	H	C ₂ H ₅
672	H	F	F	H	C ₃ H ₇
673	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
674	F	F	F	F	CH ₃
675	F	F	F	F	C ₃ H ₇
676	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
677	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
678	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
679	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
680	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
681	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇

- 84 -

Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
682	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
683	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
684	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
685	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
686	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
687	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
688	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
689	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
690	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇
691	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
692	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
693	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
694	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
695	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
696	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
697	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

20

Beispiele 698 bis 727

30

Beispiel	L¹	L²	L³	L⁴	R
698	H	F	H	H	CH ₃
699	H	F	H	H	C ₃ H ₇
700	H	F	H	H	C ₅ H ₁₁
701	H	F	F	H	C ₂ H ₅
702	H	F	F	H	C ₃ H ₇

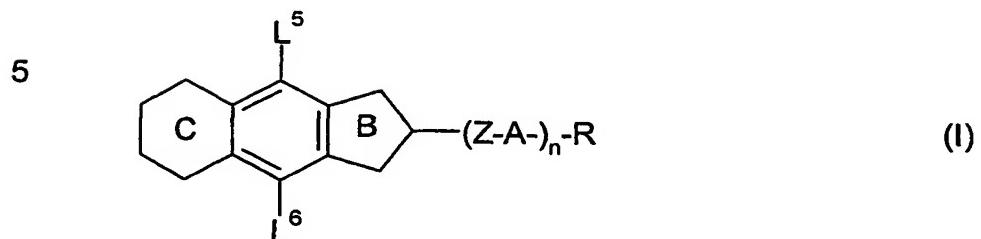
35

- 85 -

Beispiel	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R
703	H	F	F	H	C ₆ H ₁₃
704	F	F	F	F	CH ₃
705	F	F	F	F	C ₃ H ₇
706	F	F	F	F	C ₅ H ₁₁
707	H	CF ₃	H	H	C ₂ H ₅
708	H	CF ₃	H	H	C ₃ H ₇
709	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₁₃
710	H	OCF ₃	H	H	CH ₃
711	H	OCF ₃	H	H	C ₃ H ₇
712	H	OCF ₃	H	H	C ₅ H ₁₁
713	H	CF ₃	F	H	C ₂ H ₅
714	H	CF ₃	F	H	C ₃ H ₇
715	H	CF ₃	F	H	C ₆ H ₁₃
716	H	OCF ₃	F	H	CH ₃
717	H	OCF ₃	F	H	C ₃ H ₇
718	H	OCF ₃	F	H	C ₅ H ₁₁
719	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅
720	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₃ H ₇
721	H	CF ₃	CF ₃	H	C ₆ H ₁₃
722	H	CF ₃	OCF ₃	H	CH ₃
723	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
724	H	CF ₃	OCF ₃	H	C ₅ H ₁₁
725	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₂ H ₅
726	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₃ H ₇
727	H	OCF ₃	OCF ₃	H	C ₆ H ₁₃

Patentansprüche

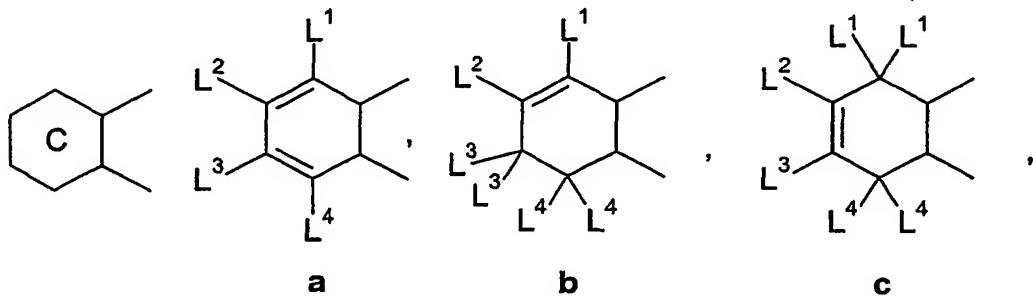
1. Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I)



10

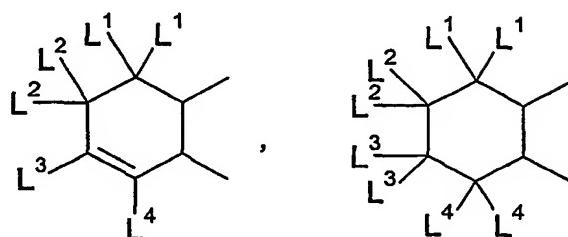
worin:

15



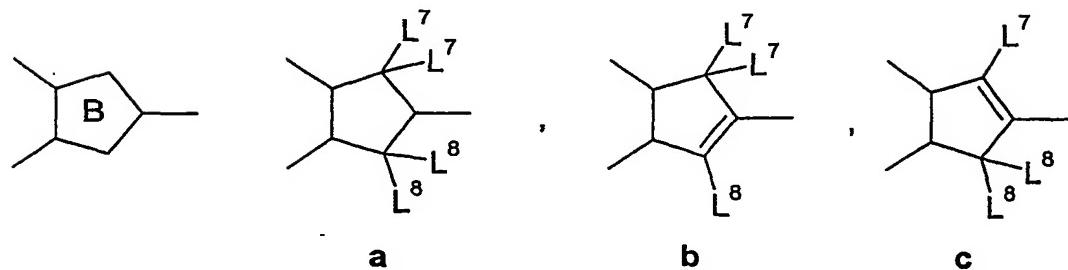
20

25

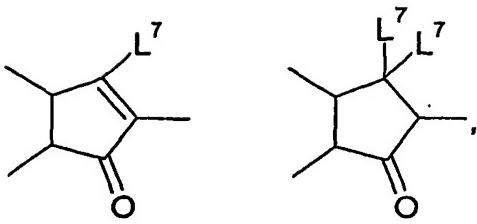


30

35



- 87 -



5

d**e**

- Z jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine Doppelbindung, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -C(O)O-, -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH- oder -C≡C-,
- A jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin =CH- ein- oder zweimal durch =N- ersetzt sein kann, und das ein- bis viermal unabhängig voneinander mit Halogen (-F, -Cl, -Br, -I), -CN, -CH₃, -CH₂F, -CHF₂, -CF₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂ oder -OCF₃ substituiert sein kann, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Cyclohexadienylen, worin -CH₂- ein- oder zweimal unabhängig voneinander durch -O- oder -S- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, und die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, 1,3-Cyclobutlen oder Bicyclo[2.2.2]octan,
- R Wasserstoff, einen unsubstituierten, einen einfach durch -CF₃ oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F,
- n 0, 1, 2 oder 3, und

35

L^1 - L^8 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -OCH₂F oder -(Z-A-)_n-R,

5

bedeuten.

10

2. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß Anspruch 1 ausgewählt aus den allgemeinen Formeln (II) bis (VI)

15

(II)

20

(III)

25

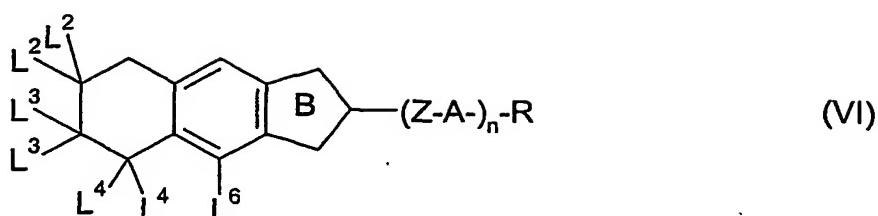
(IV)

30

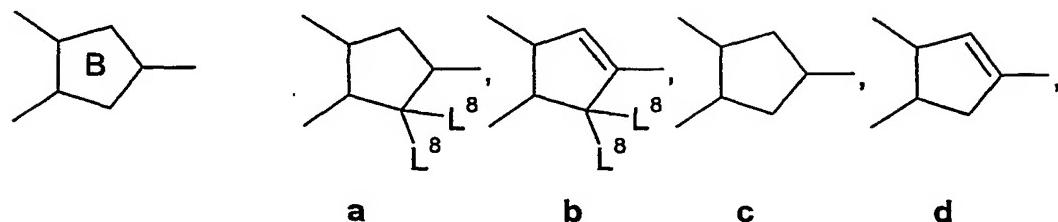
(V)

35

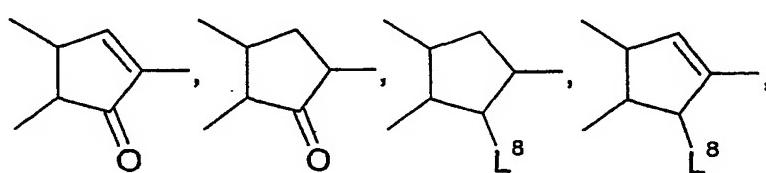
5



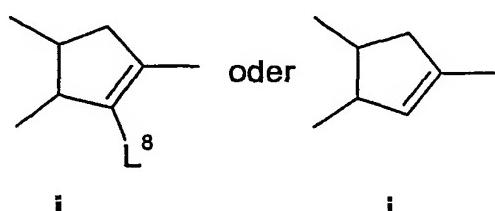
10



15



20



25

Z

jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine Doppelbindung, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CF-$, $-CH=CH-$ oder $-C\equiv C-$,

30

A

jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenlen, worin $=CH-$ ein- oder zweimal durch $=N-$ ersetzt sein kann, und das ein- bis viermal unabhängig voneinander mit Halogen ($-F$, $-Cl$, $-Br$,

35

- 90 -

-I), -CN, -CH₃, -CH₂F, -CHF₂, -CF₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂ oder -OCF₃ substituiert sein kann, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Cyclohexadienylen, worin -CH₂- einmal unabhängig voneinander durch -O- oder -S- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, und die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, 1,3-Cyclobutylene oder Bicyclo[2.2.2]octan,

5

R Wasserstoff, einen unsubstituierten, einen einfach durch -CF₃ oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F,

15

L², L³, L⁸ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -OCH₂F oder -(Z-A-)_n-R,

20

L⁴, L⁶ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SF₅, -SCN, -NCS, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F,

25

30

35

- 91 -

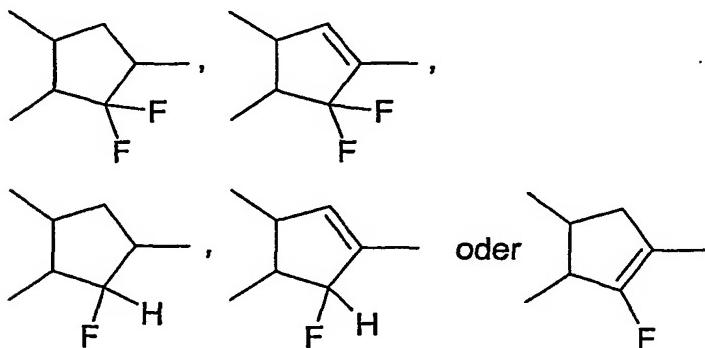
vorzugsweise mit der Maßgabe, dass L⁴ und L⁶ nicht gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen, und

n 0, 1, 2 oder 3,

5 bedeuten.

3. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass B

10

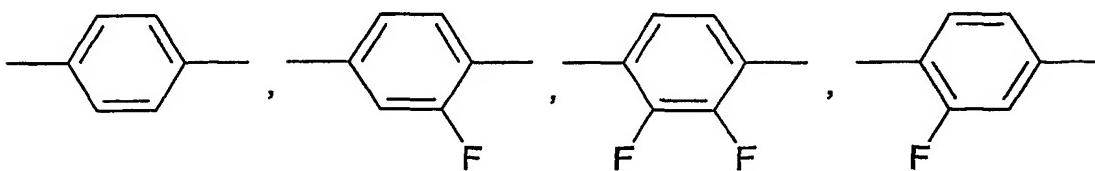


15

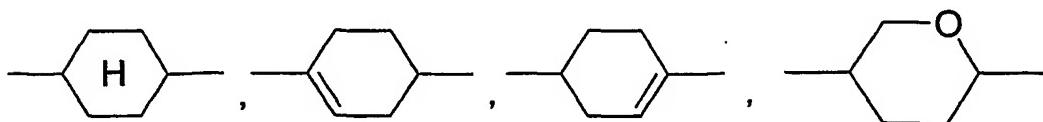
20 ist.

4. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass A

25

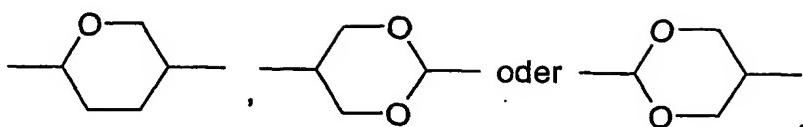


30



35

- 92 -



ist.

5

5. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass L² und L³ unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Alkoxyrest mit 1 bis 7 C-Atomen, Fluor oder Chlor sind.

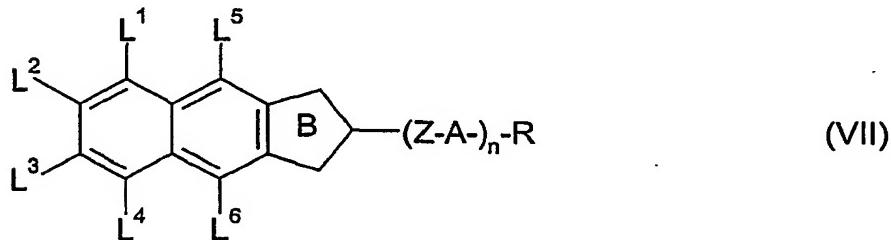
10

6. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass L⁴ und L⁶ unabhängig voneinander -CF₃, Fluor oder Chlor sind.

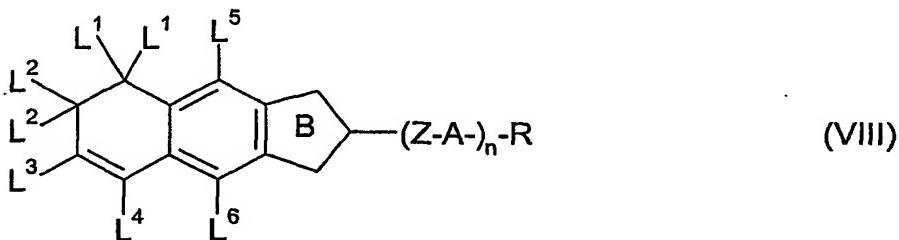
15

7. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß Anspruch 1 ausgewählt aus den allgemeinen Formeln (VII) bis (XI)

20



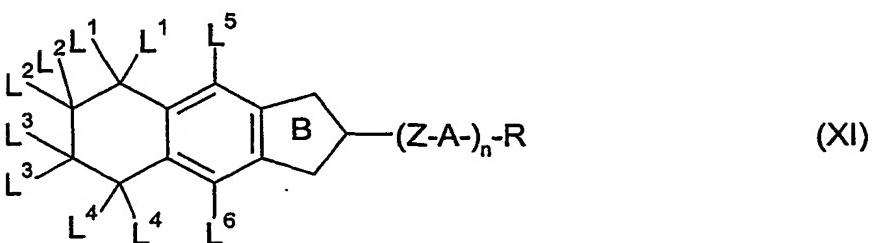
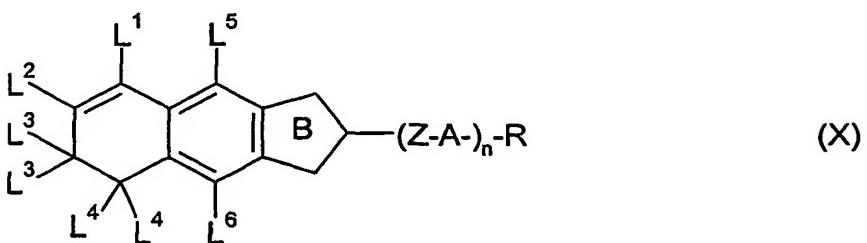
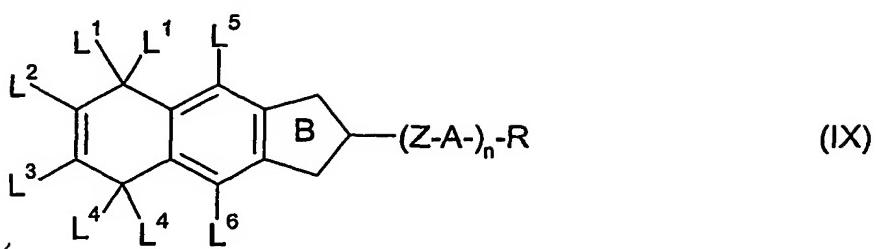
25



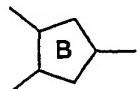
30

35

- 93 -

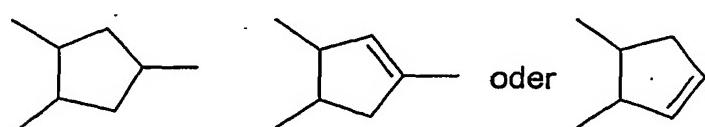


20 worin Z, A, R, n, L¹ bis L⁸ sowie



25 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

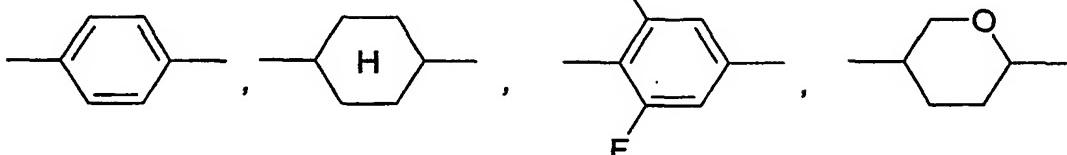
30 8. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß Anspruch 7, dadurch
gekennzeichnet, dass B



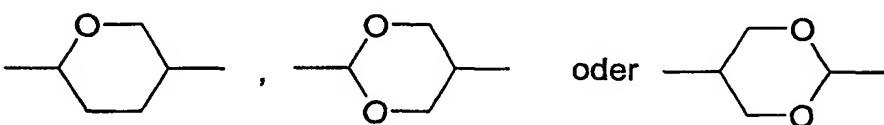
35 ist.

9. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass A

5



10



15

ist.

20

10. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass L² und L³ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, Wasserstoff, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -CHF₂, -OCF₃ oder -OCHF₂ sind.

25

11. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass L¹ und L⁴ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Fluor sind.

30

12. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass L⁵ und L⁶ Wasserstoff sind.

35

13. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass L¹, L², L³ und L⁴ Fluor und L⁵ und L⁶ Wasserstoff sind.

5 14. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Z eine Einfachbindung, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF- oder -CF=CF- ist.

10 15. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R ein Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen ist.

15 16. Verwendung von Cyclopenta[b]naphthalinderivaten gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in flüssigkristallinen Medien.

20 17. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Cyclopenta[b]naphthalinderivat gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 enthält.

25 18. Elektrooptisches Anzeigeelement, enthaltend ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 17.

30 19. Mesogenes Medium, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Cyclopenta[b]naphthalinderivat gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 15 enthält.

35

- 96 -

20. Elektrooptisches Lichtsteuerelement, das eine
Elektrodenanordnung, mindestens ein Element zur Polarisation des Lichts
und ein mesogenes Steuermedium enthält, wobei das Lichtsteuerelement
bei einer Temperatur betrieben wird, bei der das mesogene Steuermedium
im nicht angesteuerten Zustand in der isotropen Phase vorliegt, dadurch
5 gekennzeichnet, dass das mesogene Steuermedium mindestens ein
Cyclopenta[b]naphthalinderivat gemäß mindestens einem der Ansprüche 7
bis 15 enthält.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 08285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C25/22 C07C22/08 C07C25/24 C07C43/225 C09K19/32
C07C49/697

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 46547 A (MONTELL TECHNOLOGY CO.) 22 October 1998 (1998-10-22) examples 9,10 ---	1,2
Y	DE 44 34 974 A (HOECHST AG) 4 April 1996 (1996-04-04) cited in the application the whole document ---	1-20
Y	WO 02 46330 A (MERCK PATENT GMBH) 13 June 2002 (2002-06-13) the whole document ---	1-20
Y	EP 1 223 209 A (CLARIANT INTERNATIONAL) 17 July 2002 (2002-07-17) the whole document ---	1-20
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Invention
- "X" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

2 December 2003

Date of mailing of the International search report

16/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/ [REDACTED] 3/08285

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 16, 17 April 1995 (1995-04-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 201408, YOKOKOJI, OSAMU ET AL: "Fluorine-containing indane derivatives and liquid crystal compositions containing same" XP002248134 abstract & JP 06 263663 A (ASAHI GLASS CO LTD, JAPAN) 20 September 1994 (1994-09-20)</p> <p>-----</p>	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 02/08285

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9846547	A	22-10-1998		CA 2258747 A1 CN 1228072 T DE 69818186 D1 WO 9846547 A1 EP 0910560 A1 JP 2000512661 T US 6271411 B1		22-10-1998 08-09-1999 23-10-2003 22-10-1998 28-04-1999 26-09-2000 07-08-2001
DE 4434974	A	04-04-1996	DE	4434974 A1		04-04-1996
WO 0246330	A	13-06-2002	AU DE WO EP TW	1392202 A 10155071 A1 0246330 A1 1341871 A1 536552 B		18-06-2002 08-08-2002 13-06-2002 10-09-2003 11-06-2003
EP 1223209	A	17-07-2002	DE EP	10101020 A1 1223209 A1		18-07-2002 17-07-2002
JP 6263663	A	20-09-1994	JP	3430548 B2		28-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal Aktenzeichen
PCT/E 08285

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7	C07C25/22	C07C22/08	C07C25/24	C07C43/225	C09K19/32
					C07C49/697

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 46547 A (MONTELL TECHNOLOGY CO.) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) Beispiele 9,10 ---	1,2
Y	DE 44 34 974 A (HOECHST AG) 4. April 1996 (1996-04-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-20
Y	WO 02 46330 A (MERCK PATENT GMBH) 13. Juni 2002 (2002-06-13) das ganze Dokument ---	1-20
Y	EP 1 223 209 A (CLARIANT INTERNATIONAL) 17. Juli 2002 (2002-07-17) das ganze Dokument ---	1-20
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Aussetzung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

2. Dezember 2003

16/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio	Aktenzeichen
PCT/EP	08285

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 16, 17. April 1995 (1995-04-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 201408, YOKOKOJI, OSAMU ET AL: "Fluorine-containing indane derivatives and liquid crystal compositions containing same" XP002248134 Zusammenfassung & JP 06 263663 A (ASAHI GLASS CO LTD, JAPAN) 20. September 1994 (1994-09-20)</p> <p>-----</p>	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatik

Aktenzeichen

PCT/EP 08285

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9846547	A	22-10-1998		CA 2258747 A1 CN 1228072 T DE 69818186 D1 WO 9846547 A1 EP 0910560 A1 JP 2000512661 T US 6271411 B1		22-10-1998 08-09-1999 23-10-2003 22-10-1998 28-04-1999 26-09-2000 07-08-2001
DE 4434974	A	04-04-1996	DE	4434974 A1		04-04-1996
WO 0246330	A	13-06-2002	AU DE WO EP TW	1392202 A 10155071 A1 0246330 A1 1341871 A1 536552 B		18-06-2002 08-08-2002 13-06-2002 10-09-2003 11-06-2003
EP 1223209	A	17-07-2002	DE EP	10101020 A1 1223209 A1		18-07-2002 17-07-2002
JP 6263663	A	20-09-1994	JP	3430548 B2		28-07-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: hole - punched over texts**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.